

M/504-76/02
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID - TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques
(LAEPO)

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

Magistère en chimie

Option: Chimie et Physico-Chimie Organique Macromoléculaire

Présenté par

M^{elle} Benadem Wassila



**Extraction et modification de la cellulose par estérification
en présence de l'acide citrique**

Soutenu 09 Juillet 2009 devant la commission d'examen composée de:

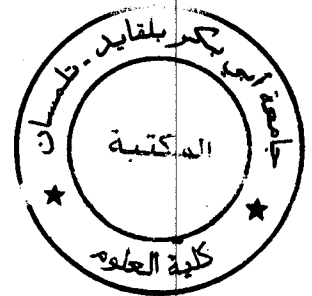
M ^r DAHMANI Benamar	Président de jury	Professeur à l'Université de Tlemcen
M ^r MEDJAHED kouider	Examineur	Maître de conférence à l'Université de Tlemcen
M ^{me} BENGHAREZ Zohra	Examinatrice	Maître de conférence "A" à l'Université de Sidi Bel Abbas
M ^{me} MAHBOUB Radia	Examinatrice	Maître de conférence à l'Université de Tlemcen
M ^r MANSRI Ali	Encadreur	Professeur à l'Université de Tlemcen
M ^r LABDI Mohamed	Invité	Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbas



23 SEP. 2009

3577

"La valeur d'un homme pour sa communauté dépend avant tout de la mesure dans laquelle ses sentiments, ses pensées, ses actes sont appliqués au développement de l'existence des autres hommes"



Remerciements

Au terme de ces quatre années passées au Laboratoire d'Application des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen dirigé par Monsieur le Professeur A. MANSRI, je souhaiterais exprimer toute ma gratitude aux personnes que j'y ai rencontré.

C'est avec beaucoup de plaisir que j'exprime ici ma profonde gratitude à mon encadreur, Monsieur le Professeur A. MANSRI de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce projet de recherche, ainsi que pour son soutien, sa patience. Je le remercie pour les discussions que nous avons eues ; en général auront fortement contribué à mon épanouissement scientifique. Je repars riche de cet enseignement et je suis très heureuse d'être encadré par un tel expert dynamique riches d'idées nouvelles pour faire avancer la recherche.

J'ai eu l'honneur de soumettre cette thèse au jugement d'une assemblée remarquable. Je remercie Mr B. Dahmani de l'avoir présidée. De même, je voudrai exprimer toute ma gratitude à Mme D. Belgharras, Mme R. Mahboub et Mr K. Mdjahed pour avoir accepté de faire partie de mon jury en tant qu'examineurs.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur M. Labdi Professeur directeur de l'Unité de recherche INRAA de Sidi Bel Abbess pour tous ce qu'il a fait pour moi.

Je remercie également toute l'équipe de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux – Equipe de Physique et Chimie des Polymères (IPREM/EPCP), Université de Pau et des Pays de l'Adour, UMR CNRS 5254, Helioparc Pau Pyrénées, 2. Avenue du Président Angot. 64053 Pau cedex 9. France d'avoir réalisé les spectres RMN et les thermogrammes de l'analyse ATG qui ont permis de mieux connaître nos matériaux et le laboratoire de la Chimie Organique et des substances Naturels et Analyses" COSNA" d'avoir effectué l'analyse FTIR.

Je tiens à remercier aussi, tous les professeurs qui m'ont aidés de près ou de loin depuis l'année théorique jusqu'à la réalisation de mon thème: Melle Negadi, Mme Kara, Mr Chaabane sari et Mr Benmansour. Je suis reconnaissante à Monsieur Z. ARRAR Chef de département de Chimie pour son aide.

Je remercie également Madame E. Sid lakhdar née Choukchou- Braham pour ses conseils, les Messieurs I. Benabadji, K. Medjahed et L.Tennouga pour leurs aides et leurs encouragements.

Si ce n'est qu'en frottant sa cervelle à celle des autres que l'on découvre le monde, je dois reconnaître que j'ai beaucoup appris tant sur le plan scientifique que dans d'autres domaines, je remercie tout particulièrement les autres chercheurs de ma promotion : Nouni pour ses conseils et son soutien morale surtout, M'hamed pour son aide, Brahim pour son savoir, ses conseils et l'aide qu'il m'a fourni au cours de l'étude viscosimétrique sans oublier Bouziane pour son aide au cour de ce travail, ses conseils et pour les discussions que nous avons eues. Grâce à eux, la vie quotidienne fut bercée de discussions et d'actes aussi scientifiques qu'imbéciles... J'en garderai un souvenir agréable.

Et bien sur l'ensemble d'équipe du laboratoire, Soraya pour son aide et ses idées, Z. Djamaa, S.Belmiloude, N.Ramdani, F. Mhamdi, C.Guazzwali, F.Derguel et Z.Amine pour leurs aides et leurs bonne humeur et humour , A. Kara, O.Baba, dont j'ai pu apprécier la cordialité.

Je tiens à remercier aussi mes copines de chambre qui ont su m'apporter la détente et la joie durant les périodes de stress ainsi que pour leur amitié et leur soutien : Soumia, Najet, Zahera, Fatima, Hanouna et Fatima; surtout de m'avoir supporté durant ces années.

Je voudrai exprimer mes remerciements à Hajar pour sa gentillesse, et sa générosité.

Je remercie vivement toute l'équipe du laboratoire de recherche: Spectrochimie et Pharmacologie Structurale SPS: O. Djalouli, I. Azzouz, R. laouar, Med. Kadari et M.Chaabane pour leurs aides.

Toute ma gratitude va à mes proches: mon oncle et sa famille, mes cousins et cousines, mes parents surtout, mes frères et sœurs pour leurs encouragements et leur soutien moral et financier sans faille depuis toujours. Leur contribution secrète n'en a pas moins été essentielle. Jamais je n'aurai réussi sans eux. J'espère qu'ils trouveront en ce modeste travail une récompense de ce qu'ils ont fait et je leurs demande pardon pour tous les moments de tension que j'ai causé à la maison.

J'ajouterais une mention spéciale pour ma petite sœur et j'espère qu'elle fera ce qu'elle a toujours rêvé de faire.

Un grand merci du fond du cœur à ma grande sœur et son mari sans oublier mes petits anges Fadia, Rachad et Salma.

J'oublie sûrement certaines personnes qui par un geste ou une discussion ont apporté bien plus que l'acte, qu'ils reçoivent encore une fois mes sincères remerciements.

... Bref, un grand merci à tous...

Wasssila Benadem

*A mes parents
A mes frères et sœurs
A mes chers neveux
A la mémoire de mes Grands-parents et mes tantes*



Liste des abréviations

MP:	Matière première (Son de maïs, Farine de bois ou Paille d'orge)
PO:	Paille d'orge
POVE :	Cellulose extraite de la paille d'orge
CA :	Acide citrique
CAPOVE :	Ester de cellulose
CAPOVE – T – t	où: T: température (°C), t: temps (min).
CAPOVENa :	Ester de cellulose anionique (COO ⁻)
DS :	Degré de substitution
DP :	Degré de polymérisation
$\eta_{\text{spé}}$:	Viscosité spécifique
$\eta_{\text{réd}}$:	Viscosité réduite
$[\eta]$:	Viscosité intrinsèque
M_v :	Masse moyenne viscosimétrique
IR :	Spectroscopie infra- rouge
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
ATG :	Analyse thermogravimétrique

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I: Données bibliographiques	
I. GENERALITES SUR LA PAILLE	4
I.1. Définition de la paille	4
I.2. Composition de la paille	4
II. STRUCTURE ET COMPOSITION POLYSACCHARIDIQUE DE LA PAROI VEGETALE	5
II.1. Organisation de la paroi végétale	5
II.2. Les polysaccharides pariétaux	6
II.2.1. Les pectines	6
II.2.2. Les hémicelluloses	7
II.2.3. Les lignines	9
II.2.4. La cellulose	10
II.3. La Cellulose	10
II.3.1. Structure moléculaire de la cellulose	10
II.3.2. Structure supramoléculaire	12
II.3.3. Morphologie de la cellulose native	13
II.3.4. Les différentes morphologies de la cellulose	14
II.3.5. Comparaison structurale des celluloses I et II	16
II.3.6. Organisation des microfibrilles au sein de la paroi cellulaire	16
III. RAPPELS SUR LES METHODES DE PURIFICATION DES PAROIS CELLULAIRES ET D'OBTENTION DE LA CELLULOSE	18
IV. MODIFICATIONS CHIMIQUES DE LA CELLULOSE	19
IV.1. Modification du squelette cellulosique	20
IV.1.1. Réaction d'oxydation de la cellulose	20
IV.2. Modifications des groupements hydroxyles	22
IV.2.1. Éthers de cellulose et analogues	22
IV.2.2. Esters de cellulose et analogues	23
IV.2.2.1. La réaction d'estérfication	23
IV.2.2.2. Esters inorganiques de cellulose	24
IV.2.2.3. Esters organiques de cellulose	25
IV.3. Traitement préalable à la transformation	29
IV.3.1. Activation de la cellulose	29
IV.3.2. Dissolution de cellulose	29
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	32
Chapitre II: Les polyélectrolytes	
I. INTRODUCTION	36
II. DEFINITION	36
III. CLASSIFICATION DES POLYELECTROLYTES	37
III.1. Les polyélectrolytes Naturels	37
III.1.1. Les polysaccharides	37
III.1.1.1. Les alginates	37
III.1.1.2. Les chitosanes	38

III.1.2. Les polypeptides et les protéines	38
III. 1.3. Les polynucléotides : l'exemple de l'ADN	39
III.2. Les polyélectrolytes artificiels	41
IV. PROPRIETES D'USAGES	42
V. CONCLUSION	42
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	43
Chapitre III: Matières et méthodes	
I. PRODUITS ET MATERIAUX UTILISES	44
I.1. Les produits	44
I.2. Les matériaux	44
I.2.1 La cellulose	44
I.2.2 L'acide citrique	44
II. EXTRACTION DE LA CELLULOSE	46
II.1.Extraction par la voie A	46
II.2.Extraction par la voie B	46
II.3.Extraction par la voie C	47
II.4.Extraction par la voie D	47
II.5.Extraction par la voie E	47
II.6.Extraction par la voie F	47
II.7.Extraction par la voie G	48
II.8.Extraction par la voie H	48
II.9.Extraction par la voie I	48
II.10.Extraction de la cellulose à partir de la farine de bois par micro-onde	48
II.11.Test de rétention	48
II.11.1. Préparation des échantillons	48
II.11.2. Test de rétention	49
III. MODIFICATION DE LA CELLULOSE PAR ESTERIFICATION PAR L'ACIDE CITRIQUE	49
IV. PURIFICATION DE L'ESTER CELLULOSIQUE	49
V. METHODES DE CARACTERISATIONS	50
V.1. Analyse thermogravimétrique	50
V.1.1. Principe	50
V.1.2. Facteurs affectant l'ATG	50
V.2. Résonance Magnétique Nucléaire	51
V.2.1. Principe et méthodes	51
V.2.2. Appareillage utilisé	51
V.3.La viscosimétrie	51
V.3.1.Rappels théoriques	51
V.3.2. Différentes expressions de la viscosité	52
V.3.3. Relation entre la viscosité et la masse	53
V.3.4. Appareillage utilisé	53
V.4. La spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTRI)	54
V.4.1. Définition	54
V.4.2 Principes de la spectroscopie infra- rouge	55
V.5.Le dosage potentiométrique	57
V.5.1. Rappel théorique	57
V.5.2.Appareillage	57
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	59
Chapitre IV: Résultats et discussions	
I. INTRODUCTION	61

II. EXTRACTION ET PURIFICATION LA CELLULOSE A PARTIR DE LA PAILLE D'ORGE PAR LA VOIE E	62
II.1. Mode opératoire	
II.2. Résultats	62
III. MODIFICATION DE LA CELLULOSE PAR ESTERIFICATION EN PRESENCE DE L'ACIDE CITRIQUE	62
III.1 Mode opératoire	
III.2 Résultats	62
III.3 Purification de l'ester préparé CAPOVE	63
IV. MECANISME PROPOSE POUR L'ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE AVEC DE L'ACIDE CITRIQUE	63
V. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE PAR L'ACIDE CITRIQUE	65
V.1. Effet du temps d'estérification	
V.2. Effet de la température	65
VI. HYDROLYSE BASIQUE DU CITRATE DE CELLULOSE	65
VI.1. Mode opératoire	67
VI.2. Résultats	67
VII. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES	68
VII.1 Premier test de solubilité	68
VII.2. Deuxième test de solubilité	68
VIII. CARACTERISATION DES ESTERS OBTENUS	69
VIII.1. L'analyse thermogravimétrique	69
VIII.1.1. Comparaison entre les différents thermogrammes des produits	69
VIII.2. Caractérisation par dosage poentiométrique	72
VIII.2.1. Préparation des échantillons pour dosage potentiométrique	76
VIII.2.2 Courbes de dosage potentiométrique des esters préparés à différent temps et à différent temps	76
VIII.3. CARACTERISATION PAR LE CALCUL DU DEGRE DE SUBSTITUTION	80
VIII.3.1. Calculs du degré se substitution	80
VIII.3.2. Estimation du temps et de la température de la réaction	81
VIII.4. Etude viscosimétrique	
VIII.4.1. Préparation des solutions	86
VIII.4.2 Préparation des solutions salées	86
VIII.4.3. Comportement du citrate de cellulose obtenue	87
VIII.4.4. Détermination de la masse de la cellulose extraite	87
VIII.4.5. Effet poly électrolytes	88
VIII.4.6. Viscosité des esters préparés à différentes températures	89
VIII.4.7. Comportement des produits sans et avec sel	89
VIII.5. Caractérisation par spectroscopie infra- rouge	90
VIII.5.1. Attribution des bandes de vibrations	93
VIII.6. Caractérisation par RMN ¹ H et ¹³ C	95
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	99
CONCLUSION GENERALE	103
ANNEXE	106
	107

De tout temps, l'Homme a exploité les matières disponibles autour de lui afin d'en faire des accessoires de ses activités quotidiennes, et ceci de plus en plus variées au fil des âges. Ainsi, les matières d'origines animale et végétale, de même que les minéraux, ont été utilisés et sollicités pour devenir des matériaux exploités à des fins pratiques.

Dans cette optique de gestion de nos déchets notamment cellulosiques de nature organique, et des sous produits agricoles, .etc, la valorisation de tous ces produits est une valeur économique ajoutée et une avancée environnementale indispensable au maintien des entreprises et à la mise en valeur du massif forestier.

A l'âge de pierre a succédé l'âge du fer, puis celui des métaux, suivi de celui des alliages et des céramiques et enfin, au siècle dernier, des matières à base de macromolécules synthétisées. Aujourd'hui, quasiment tous les domaines de l'activité humaine exploitent des composés et systèmes à base de macromolécules naturelles (plus ou moins modifiées chimiquement) qui se retrouvent dans la palette des polysaccharides, concurrençant des polymères artificiels ou des matériaux inorganiques (métaux, alliages, céramiques...) dont les performances insuffisantes sont néanmoins très souvent remarquables [1]. On peut dire qu'aujourd'hui les matières polymères sont omniprésentes et pour beaucoup irremplaçables.

Les progrès actuels et les développements récents des polymères fonctionnels dictés par les besoins du marché sont énormes. Le champ des applications s'étend considérablement sans cesse et chaque jour, nous apporte la preuve de l'efficacité des matériaux fonctionnels pour répondre aux nouvelles exigences des secteurs: industriel, médical, agricole, pharmaceutique, biotechnologique, de l'environnement et de la chimie [2].

La chimie des composés macromoléculaires est une spécialité en plein développement, au-delà des secteurs définis dans les premières décennies qui ont conduit aux polymères de commodité, techniques et de spécialité bien connus de nos jours (polyéthylène, polystyrène, polychlorure de vinyle, polyamides, polyesters...) et qui ont révolutionné notre vie quotidienne [3]. La voie est grande ouverte à la recherche de systèmes macromoléculaires de plus en plus fonctionnalisés, afin de répondre à des applications de plus en plus spécifiques et exigeantes.

Ainsi, un nombre important de polymères chargés dit polyélectrolytes est obtenu par la modification chimique des polysaccharides tels que la cellulose ou l'amidon [4], et acquiert ainsi des propriétés physico-chimiques remarquables qui donnent lieu à de nombreuses applications industrielles dans l'agro-alimentaire, la médecine, les cosmétiques, l'industrie papetière ou pétrolière...[5].

Dans cet objectif, l'étude concernée par notre travail consiste tout d'abord, en l'extraction de la cellulose à partir des sous produits agricoles, son de maïs, farine du bois et la paille d'orge, et à la synthèse de nouveaux polyesters à base de la cellulose extraite de la paille d'orge et d'acide citrique.

Le deuxième objectif de ce travail, est d'introduire une appréciable quantité de groupes carboxyles en remplaçant les groupes hydroxyles, ce qui revient à dire, synthétisés des citrates cellulosiques avec un degré de substitution élevé, un bon rendement d'estérification et après un temps minime. Permettant ainsi, l'augmentation du caractère hydrophile de la cellulose et l'amélioration de ses propriétés physicochimiques.

Le compte rendu de cette recherche, sera présenté dans ce manuscrit en quatre chapitres.

Le premier sera consacré aux rappels bibliographiques afférents notre étude. Nous réservons le deuxième à des généralités sur les polyélectrolytes.

Le troisième est dévolu à la description des différentes méthodes d'extraction de la cellulose à partir de trois matières premières : le son de maïs, la farine du bois et la paille d'orge ; ainsi l'exposition des différentes techniques de caractérisations et des méthodes expérimentales utilisés pour réaliser cette synthèse.

Le quatrième chapitre sera consacré à la discussion des résultats d'extraction et d'estérification, l'optimisation des conditions de préparation des citrates de cellulose et la caractérisation des divers esters préparés par IR, RMN¹H et RMN¹³C, viscosimétrie, ATG et par potentiométrie.

Références bibliographiques

- [1] H. Yavuz, C. Baba, K. Tuzlakoglu et E. Piskin , Polym. Degrad. Stab., 2002, 75, p. 431.
- [2] S. Ponsart, J. Coudane et M. Vert M., Biomacromolecules, 2000, 1, p. 275.
- [3] A. Kowalski, J. Libiszowski, A. Duda et S. Penczek, Macromolecules, 2000, 33, p. 1964.
- [4] a) B.S. Lee, M. Vert et E. Holler, Biopolymers-Polyesters b) Y. Doi, A. Steinbüchel (eds), Wiley- VCH, Weinheim, Biological Systems and Biotechnological Production, 2001, p. 75.
- [5] C. JAMMES, Thèse de doctorat, Université de Limoges : Chimie et microchimie de l'eau, Mars 2007.



Chapitre I

Données Bibliographiques



I. GENERALITES SUR LA PAILLE

I.1. Définition de la paille

Coproduit de la culture des céréales à petites graminées (blé, orge, avoine), constituée de la tige lignifiée rigide de la plante à maturité.

I.2. Composition de la paille

Les résultats présents dans le tableau I.1 ont été obtenues à partir d'une centaine d'analyses d'échantillons de pailles de céréales.

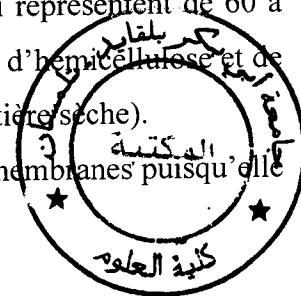
Tableau I.1: Composition de la paille de céréales [1]

	Valeur moyenne	Valeurs extrêmes
Matière sèche (%)	92	85 - 90
Matière minérale (%M.S)	5,5	05 - 10
Matières azotées totales (% M.S)	2,5	02 - 5
Azote soluble (% N total)	16	15 - 25
Cellulose brute (% M.S)	42	40 - 50
Hemicellulose	15,5	15 - 20
Lignine	06,5	05 - 10
Pectine	0,5	0,5 - 03
Calcium (g/Kg de M.S)	2,5	02 - 05
Phosphore (g/Kg de M.S)	0,4	0,3 - 1,5
Magnésium (g/kg de M.S)	0,6	0,5 - 1,5

Dans la pratique, le taux d'humidité de la paille à la récolte varie entre 10 et 20 %. Au-delà de 15%, des moisissures peuvent se développer au sein de la paille, donnant naissance à des échauffements plus faible que dans le cas des foins humide.

Les pailles sont essentiellement constituées de parois végétales qui représentent de 60 à 85 % de la matière sèche. Ces parois sont composées de cellulose brute, d'hemicellulose et de la lignine (respectivement 45 à 55 %, 15 à 20 % et de 7 à 10 % de la matière sèche).

La teneur en cellulose des pailles rend compte de cette richesse en membranes puisqu'elle reste le plus souvent comprise entre 40 et 45 %.



Par ailleurs, les pailles contiennent une petite quantité de glucide soluble (de 1 à 3%) et des quantités faibles, mais variables, de matières azotées (entre 1 et 5 %).

La solubilité de ces matières azotées est de l'ordre 20 %. La teneur en cendres des pailles est comprise entre 5 et 10 %, mais les pailles en général sont très carencées en éléments minéraux ; elles sont en outre carencées en soufre et en oligo – éléments et sont pratiquement dépourvus de vitamines.

II. STRUCTURE ET COMPOSITION POLYSACCHARIDIQUE DE LA PAROI VEGETALE

II.1. Organisation de la paroi végétale

La paroi végétale est un empilement de plusieurs couches constituées de cellulose, d'hémicelluloses, de pectines et/ou de lignine dont les proportions dépendent de l'organisme producteur du tissu. Cette paroi pecto-cellulosique confère à la cellule des propriétés biomécaniques de rigidité et d'élasticité, qui peuvent apparaître contradictoires. En effet, d'une part la structure est rigide permettant le maintien de l'organisme et d'autre part l'enveloppe est souple et extensible assurant la croissance des cellules.

La couche la plus externe composant la paroi est appelée la lamelle mitoyenne, elle est de nature amorphe et assure la cohésion intercellulaire. Elle est constituée principalement de pectines. Les niveaux les plus internes, appelés parois primaire et secondaire, sont formés d'un réseau de microfibrilles de cellulose enrobées dans une matrice amorphe constituée d'hémicelluloses, de pectines et de lignine [2].

L'organisation de ces différents polysaccharides au sein de la paroi des plantes supérieures a suscité beaucoup d'intérêt et plusieurs modèles ont été proposés. Chez les dicotylédones, Carpita et Gibaut ont proposé un modèle illustrant l'organisation des polysaccharides autour des microfibrilles de cellulose (Figure I.1) [3]. Il s'agit d'un composite constitué de microfibrilles entrecroisées dans une trame de polysaccharides et de protéines dont la cohésion est assurée par des liaisons hydrogène et par des interactions de type Van-der Walls.

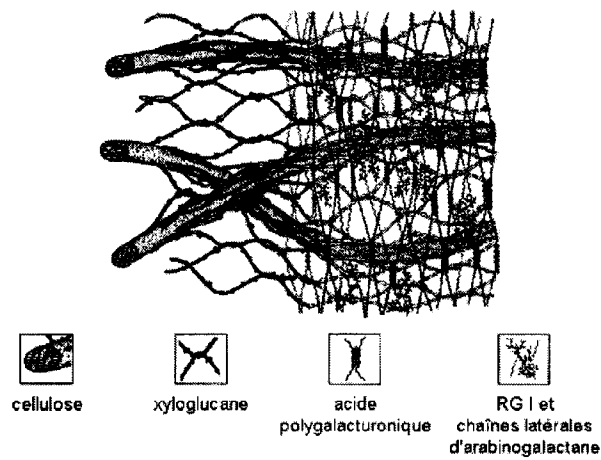


Figure I.1: Modèle de la paroi primaire montrant l'organisation des polysaccharides pariétaux chez les dicotylédones (modèle proposé par Carpita et Gībaut)

II.2. Les polysaccharides pariétaux

La paroi végétale est donc principalement constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles. On distingue, généralement, quatre composés majoritaires :

- les pectines
- les hémicelluloses
- les lignines
- la cellulose

II.2.1. Les pectines:

Les propriétés gélifiantes de certaines substances contenues dans les fruits, sont utilisées depuis longtemps dans la fabrication des confitures. En 1825, Bracanot isole la molécule qu'il décrit comme responsable de la gélification. Elle fut nommée pectine, du grec *pectos* : rigide. L'analyse de cette "pectine" a permis de constater qu'il ne s'agissait pas d'une molécule mais d'un groupe de substances présentant une grande hétérogénéité. On les appela alors "substances pectiques" ou "pectines". Il s'agit en fait d'un groupe de polysaccharides complexes présents dans la plupart des végétaux supérieurs. Ces pectines, situées dans la paroi primaire, jouent un rôle structural important dans le maintien de l'architecture cellulaire et participent également au métabolisme végétal, notamment au niveau de l'expansion et de la défense cellulaire [4,5]. Les pectines ont pour structure de base un enchaînement linéaire d'unités acide D-galacturonique (galacturonanes), qui peut

être interrompu par des enchaînements alternés de résidus rhamnose et acide D-galacturonique (rhamnogalacturonanes).

Ces derniers enchaînements peuvent être ramifiées par des chaînes latérales riches en unités arabinose et galactose (arabinanes, galactanes et arabinogalactanes). Les zones à taux élevé de sucres neutres sont appelées « zones chevelues », alors que les zones constituées uniquement d'unités acides galacturonique sont dites « zones lisses » [6,7].

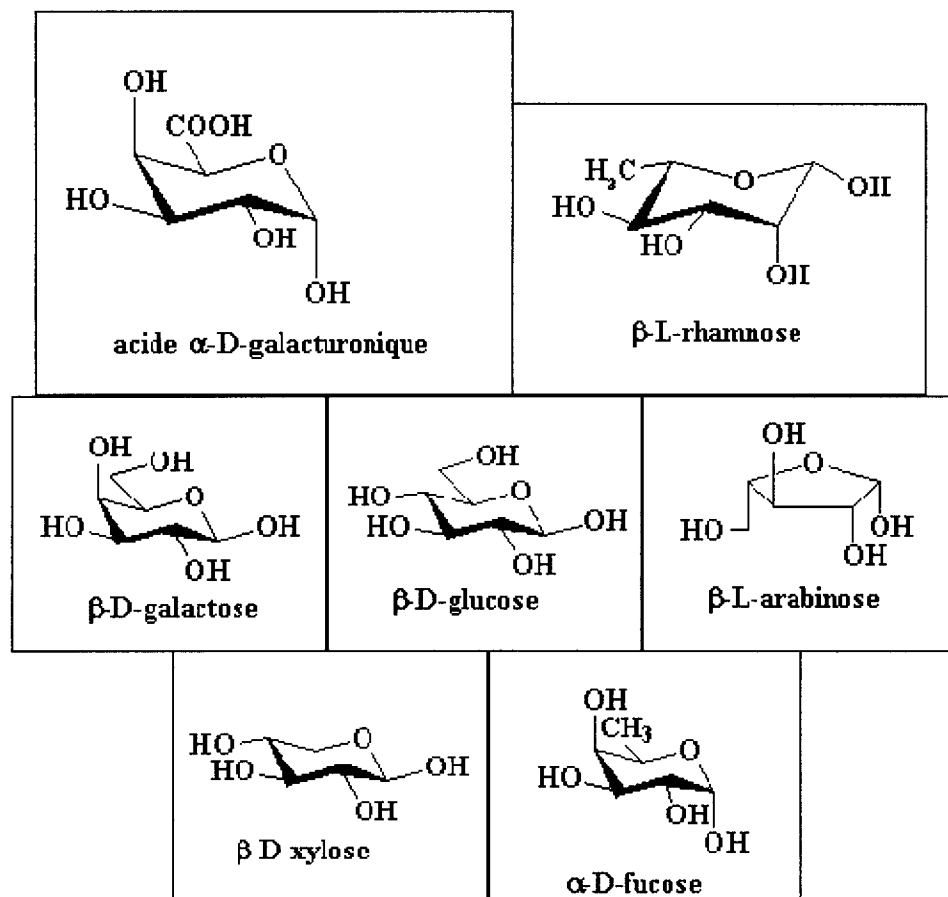


Figure I.2 : Principales unités glucidiques constituant les substances pectiques

II.2.2. Les hémicelluloses:

Les hémicelluloses sont des polysaccharides amorphes dont la chaîne principale linéaire est constituée de sucres neutres (xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose) et d'acides uroniques (acide glucuronique, acide 4-O-méthyl-glucuronique). Ces chaînes peuvent être soit ramifiées par le greffage d'autres unités de sucres ou des groupements acétyles, soit entrecoupées par l'incorporation de sucres dans la chaîne linéaire [8].

La variabilité de ces composés selon l'origine, le tissu ou le type cellulaire et selon le stade de maturité des tissus, génère une grande polydiversité structurale.

On les classe alors en [9]:

- homopolysaccharides : glucanes, xylanes, mannanes...
- hétéropolysaccharides : xyloglucanes, arabinoxylanes, glucomannanes, glucuronoxylanes, glucuronoarabinoxylanes...

La figure I.3 montre les unités monosaccharidiques les plus représentées dans les différentes familles d'hémicelluloses.

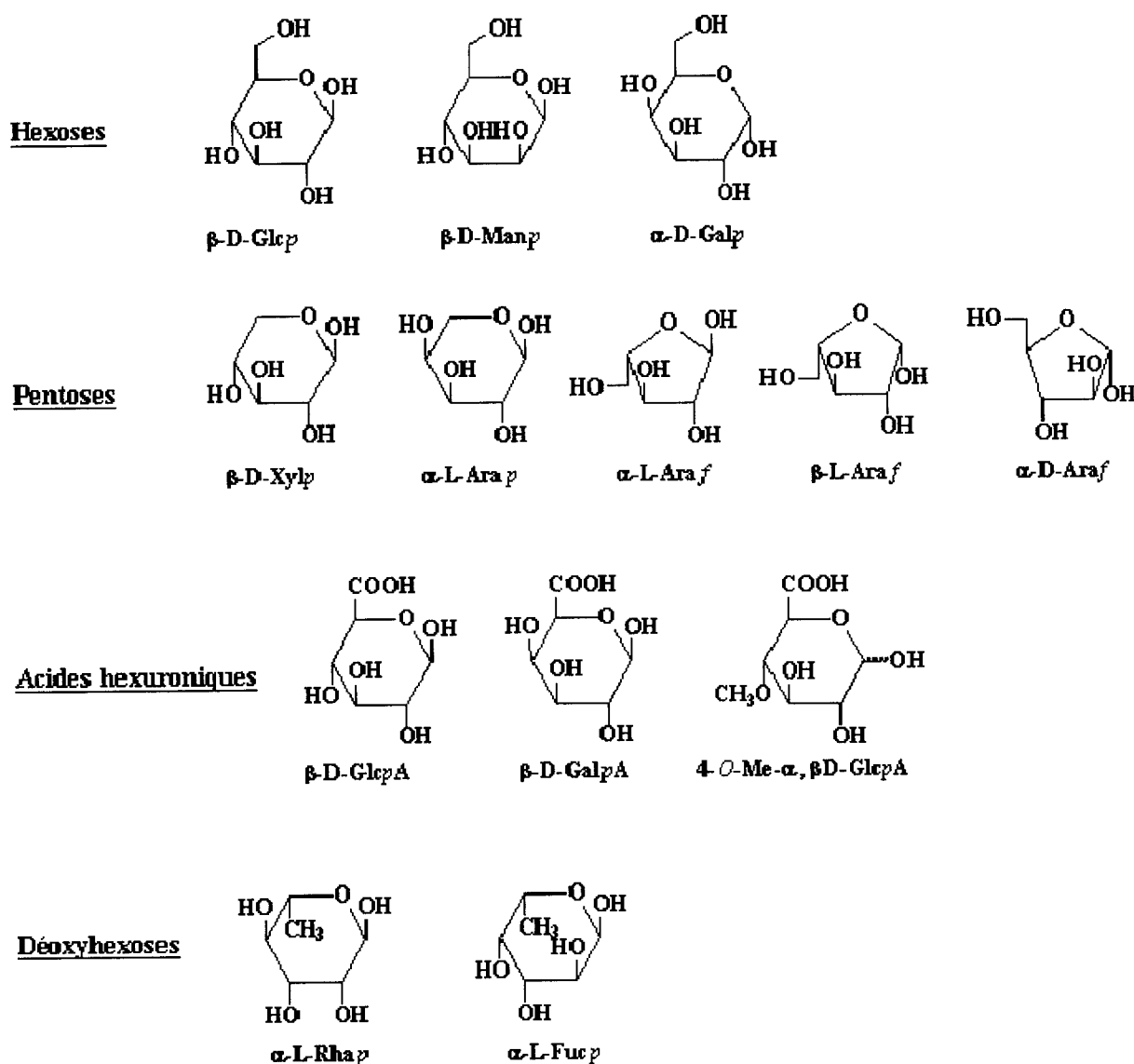


Figure I.3 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses.

II.2.3. Les lignines:

La lignine est un composant majeur des tissus des plantes vasculaires et représente en moyenne 18 à 35 % de leur poids total [10,11]. La concentration en lignine varie selon les espèces [12].

La lignine est le nom générique donné à un réseau complexe de polymères aromatiques de poids moléculaire élevé, celui-ci étant composé d'unités phényl-propane (C6-C3) diversement substituées. Elle est obtenue par une polymérisation oxydative de trois alcools : les alcools **p-coumarylique**, **coniférylique** et **sinapylique** (figure I.4) [13].

La structure de la lignine est complexe et non entièrement élucidée.

Elle résulte principalement de la formation de liaisons **alkyl - aryl β -O-4**, type éther, en C α et C β des trois précurseurs. Ce polymère, par la présence de nombreuses liaisons **carbone - carbone**, est relativement difficile à dégrader [14].

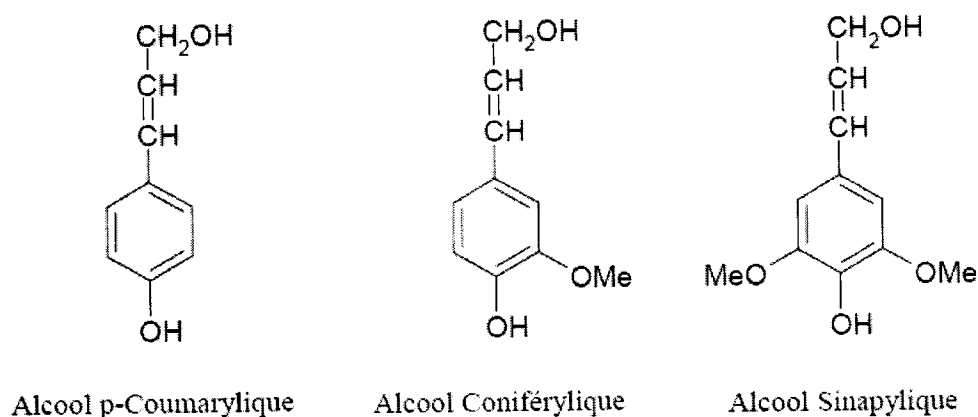


Figure I.4 : Monomères de la lignine

Dans son état naturel, elle est représentée par un polymère amorphe nommée protolignine.

La formation de la protolignine a lieu dans la zone cambiale par activation des précurseurs de lignine (formation de radicaux libres) qui sont alors polymérisés au hasard dans la paroi cellulaire pour former un polymère tridimensionnel [15]. La lignine est distribuée tout autour de la paroi secondaire qui compose la lamelle moyenne. La grande majorité (environ 70 à 80%) de la lignine est comprise dans cette région [16].

Elle exerce un effet protecteur vis-à-vis de la cellulose et des hémicelluloses en empêchant l'attaque des enzymes (cellulase et hémicellulase), réduisant ainsi la susceptibilité aux pathogènes [17,10].

II.2.4. La cellulose:

La cellulose est le constituant le plus abondant des parois des cellules du bois. En effet, ce polymère de glucose constitue la structure principale de nombreux végétaux. La teneur varie selon l'espèce végétale, d'environ 40% dans le bois à 95-99% dans les fibres de coton (voir tableau I.2). Nous nous proposons d'analyser plus en détails les données bibliographiques dans le paragraphe suivant.

Tableau I.2: Teneur en cellulose provenant de différentes espèces végétales [18]

Espèces végétales	Teneur
	en cellulose de quelque espèce végétale (%)
Bois	40 – 50
Coton	95- 99
Son de maïs	17 – 20
Paille	50 – 60

II.3. La Cellulose:

II.3.1. Structure moléculaire de la cellulose

La cellulose est la molécule organique la plus abondante qui soit produite sur terre à chaque cycle photosynthétique. Elle constitue le principal constituant des parois cellulaires des végétaux où elle joue le rôle de maintien. Il s'agit d'un homopolymère linéaire formé d'unités D-glucopyranose de conformation chaise $4C_1$, liées entre elles par des liaisons glycosidiques β (1 \rightarrow 4) (Figure I.5) [19,20].

L'unité répétitive, composée de l'association de deux glucoses, est appelée cellobiose (figure 6) [21].

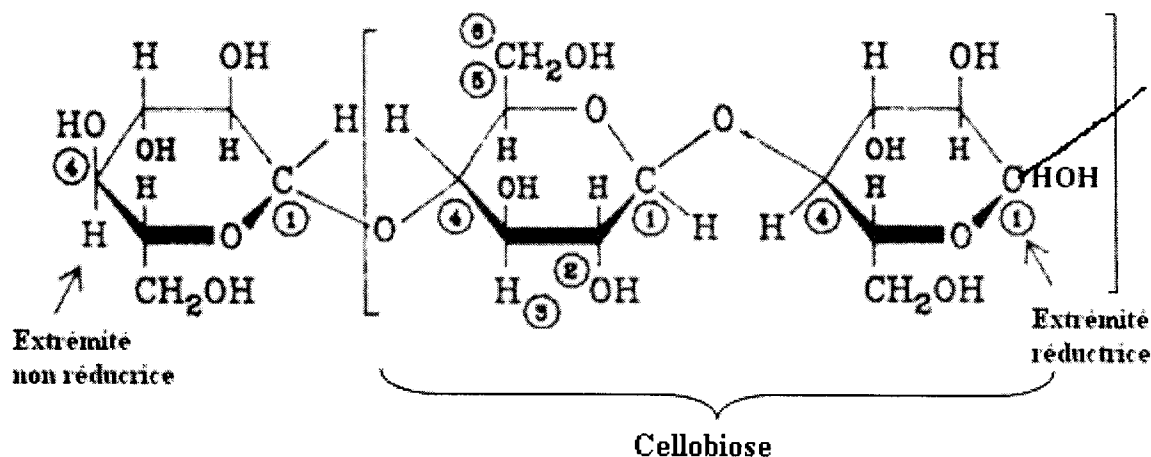


Figure I.5: Structure moléculaire de cellulose

L'extrémité réductrice du polymère correspond à l'unité glucose dont l'hydroxyle en position anomérique est libre. La forme hémiacétal est en équilibre avec la forme aldéhyde réductrice minoritaire. L'extrémité non réductrice est nommée ainsi car le groupement hydroxyle anomérique est engagé dans une liaison osidique.

Deux unités anhydroglucose successives sont décalées d'un angle de 180° l'une par rapport à l'autre. Cette conformation explique la linéarité de la molécule qui se trouve stabilisée par un réseau de liaisons hydrogène intramoléculaire et intermoléculaires (Figure I.6).

Pour les liaisons hydrogènes intramoléculaires, la principale d'entre elles se fait entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C-3 d'un cycle et l'oxygène du cycle adjacent (O-5). Il peut également y avoir une interaction entre l'hydrogène porté par le groupement OH primaire du carbone C-6 et l'oxygène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent. La principale des liaisons intermoléculaires apparaît entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire OH-6 et l'oxygène en position O-3.

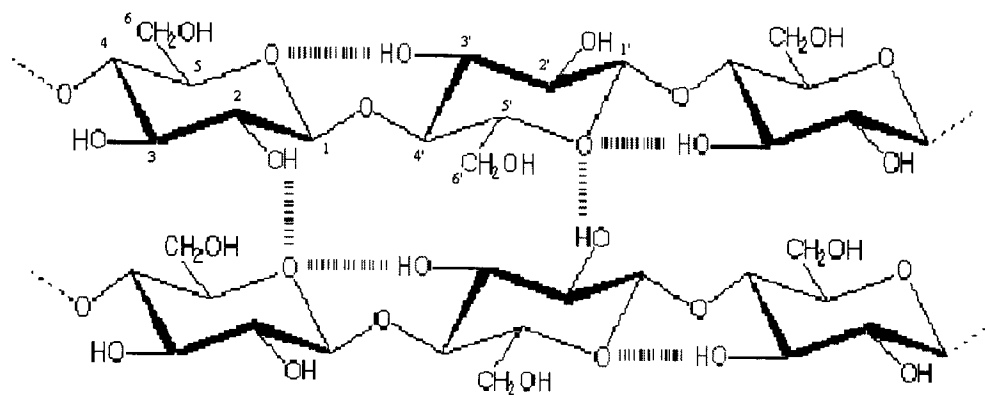


Figure I.6: Liaisons hydrogène O - H-3' intramoléculaires et intermoléculaire

Le nombre d'unités glucose constituant une chaîne de cellulose, appelé degré de polymérisation DP, dépend beaucoup de l'origine et du traitement subi par la cellulose au cours de sa purification. Il peut varier de quelques centaines à des milliers d'unités glucose. Néanmoins la masse de la cellulose n'est pas connue avec précision étant donné son insolubilité dans la plupart des solvants usuels et donc des réactions de dégradation qui peuvent intervenir au cours de sa solubilisation.

Tableau I.3: Degré de polymérisation de la cellulose de différentes sources

Origine de la cellulose	DP	Référence
Fibres de coton (paroi primaire)	2000 à 6000	[22]
Fibres de coton (paroi secondaire)	13000 à 14000	[22]
Lin, Chanvre, Ramie	10000	[23]
Bois de Bouleau	10000	[23]
Bois de l'Épicéa	8000	[23]
Pulpe de Betterave (parenchyme)	800-750	[24]
Algue valonia	26500	[25]

II.3.2. Structure supramoléculaire

Du point de vue structural, la cellulose est un polymère en conformation très ordonnée. Par contre, dans la nature on ne trouve jamais de molécules de cellulose isolées mais plutôt des empilements latéraux de plusieurs chaînes stabilisées par des liaisons hydrogène intermoléculaires. La régularité spatiale des sites impliqués dans ces liaisons et leur grand nombre confère à la cellulose un caractère fibrillaire et partiellement cristallin.

Le coeur de ces microfibrilles est très cristallin tandis que les chaînes de surface constituent les zones dites paracristallines ou amorphes.

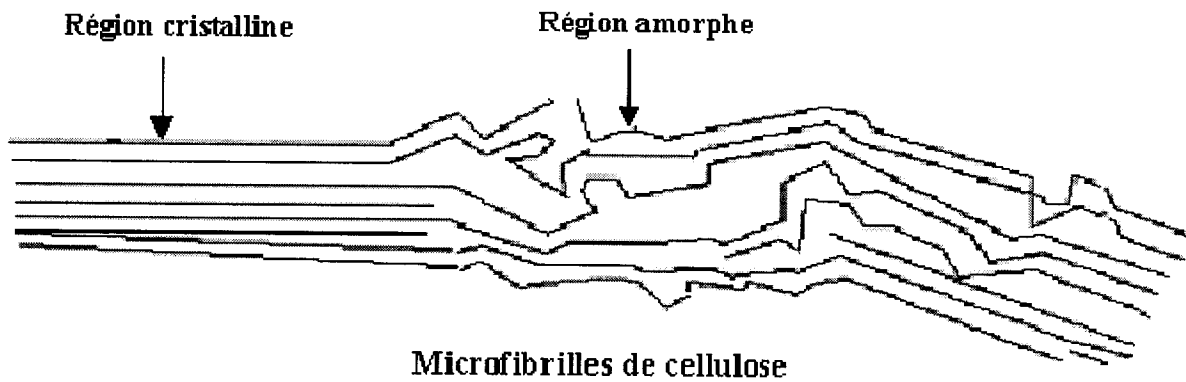


Figure I.7: Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose

II.3.3. Morphologie de la cellulose native:

A l'état natif, la cellulose fait partie d'un édifice architectural complexe qui varie en fonction de l'organisme considéré. Les chaînes individuelles de cellulose sont associées en microfibrilles, elles-mêmes associées en fibrilles. Malgré l'essor considérable de l'état des connaissances sur la composition et la structure de la cellulose, sa structure cristalline et sa morphologie font encore l'objet de controverses.

Jusqu'aux années 30 du siècle précédent, elle a été considérée comme un assemblage en micelles constituées de particules dont la cohésion est assurée par une matrice adhésive d'hémicelluloses. Cette hypothèse a été améliorée en considérant que cet assemblage est plutôt constitué de briques cristallines d'une centaine d'unités glucose. Néanmoins l'existence des zones amorphes est restée sans interprétation jusqu'à ce que l'on établisse le modèle de franges micellaires où les micelles sont considérées comme des régions ordonnées (cristallines) distribuées statistiquement dans une masse de chaînes alignées (amorphes). [26]

Actuellement et sur la base des observations en microscope électronique, il est admis que la microfibrille est l'élément structural de base [27]. Celle-ci est un assemblage de chaînes de molécules agencées parallèlement et stabilisées par les liaisons hydrogène.



Le diamètre de la microfibrille varie, selon l'origine de la cellulose, de 2 nm à 20 nm pour une longueur qui peut atteindre plusieurs dizaines de microns.

Par ailleurs, l'arrangement des chaînes à l'intérieur même de la microfibrille a suscité de nombreuses discussions et plusieurs modèles ont été proposés (Figure I.8).

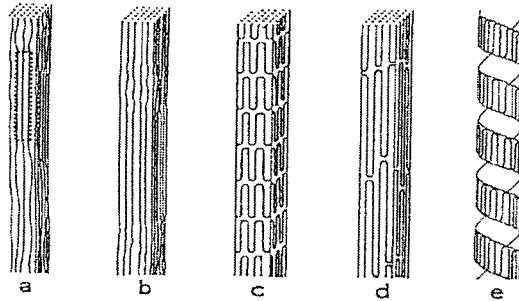


Figure I.8: Modèles d'arrangement des chaînes de cellulose dans la microfibrille

a) : frange micellairesl. [28] ; **b)** : frange chaînes étendues avec alternance de zones paracrystallines et cristallines [29] ; **c)** : arrangement de chaînes repliées [30] ; **d)** : conformation en chaînes entremêlées [31] ; **e)** : arrangement en serpentín de chaînes repliées [32]

Parmi ces modèles, deux ont été principalement retenus. Dans le premier, les chaînes de cellulose sont considérées comme complètement étirées tandis que dans le deuxième elles sont considérées plutôt repliées. Cependant, les études récentes, surtout par diffraction des rayons X aux petites angles et microscopie électronique, ont conduit à l'adoption du premier modèle. Celui-ci a été confirmé par la suite par des travaux sur la polarité des chaînes au sein des microfibrilles [33,34].

II.3.4. Les différentes morphologies de la cellulose :

On distingue principalement quatre états polymorphiques de la cellulose, désignés par cellulose I, cellulose II, cellulose III, cellulose IV [35].

La cellulose native correspond, généralement, à la forme nommée cellulose I qui est à son tour constituée, dans des proportions variables selon son origine, de deux phases cristallines : l'allomorphe I_α et l'allomorphe I_β .

La cellulose I, dans ses deux formes α et β , est caractérisée par un arrangement parallèle des chaînes moléculaires. C'est une forme thermodynamiquement métastable, qui peut être transformée en différentes autres formes cristallines par des traitements



chimiques appropriés. Certaines de ces transformations sont irréversibles. Au sein même de la cellulose I, la phase I_{β} est plus stable que la phase I_{α} ce qui entraîne une conversion $I_{\alpha} \rightarrow I_{\beta}$ irréversible [36,37].

La transformation de la cellulose I en cellulose II se fait de façon irréversible par deux procédés distincts :

- La mercerisation : Ce procédé est appelé mercerisation du nom de son inventeur. En 1844, Mercer a traité la cellulose native avec une solution aqueuse concentrée de soude à 18% [38].
- La régénération consiste en la destruction de la viscosse (cellulose greffée par du sulfure de carbone).

Cette forme cristalline diffère de la cellulose I d'une part par l'arrangement anti-parallèle des chaînes de cellulose dans la maille cristalline ce qui permet l'établissement d'un plus grand nombre de liaisons hydrogène et d'autre part par la présence de ces liaisons dans la diagonale de la maille [39].

Les autres allomorphes sont obtenus par traitements chimiques ou thermiques de la cellulose I ou II. En traitant avec de l'ammoniac liquide la cellulose I ou la cellulose II, on obtient respectivement la cellulose III_I ou III_{II} [40]. La conversion de la cellulose I en cellulose III est totalement réversible. En effet en chauffant l'allomorphe III à 160 °C, on obtient à nouveau la cellulose I. Paradoxalement la cellulose III est l'allomorphe le plus stable thermodynamiquement mais on ne le trouve pas dans la nature.

Au contraire, l'allomorphe IV que l'on rencontre à l'état natif dans les parois primaires de certaines plantes, est considéré comme étant une forme désordonnée de la cellulose I [41,42]. Il est obtenu aussi, de façon irréversible, en portant à haute température dans le glycérol la cellulose III.

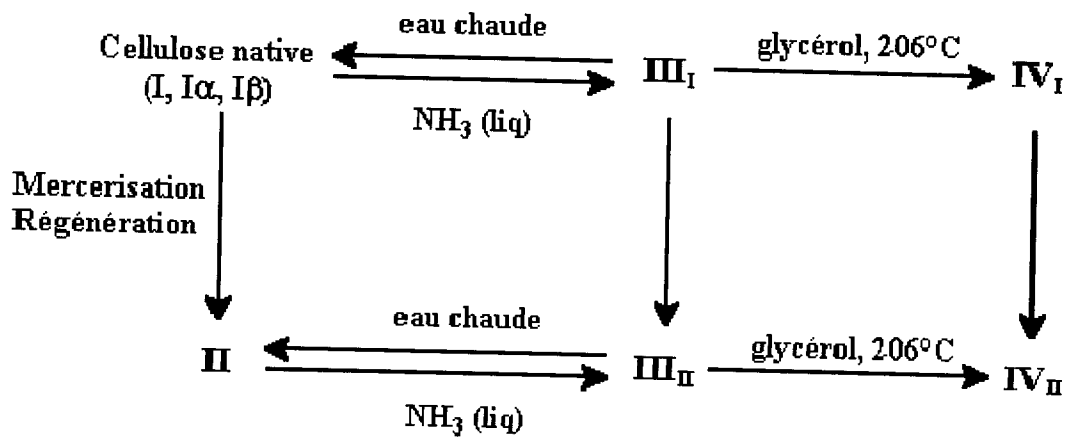


Figure I.9: Relation entre les différents allomorphes de la cellulose

II.3.5. Comparaison structurale des celluloses I et II:

Comme nous l'avons déjà mentionné, la cellulose II peut être obtenue à partir de la cellulose I par action d'une solution de soude concentrée. Il est possible de schématiser la transition entre ces deux formes par le changement d'orientation de la chaîne du polymère (figure I.10) [43].

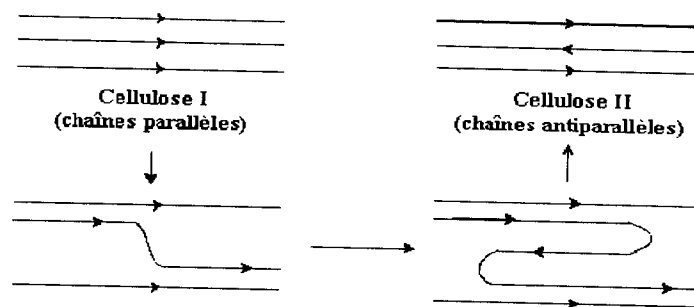


Figure I.10: Représentation schématique des étapes successives de la transformation de la cellulose I parallèle en cellulose II antiparallèle.

II.3.6. Organisation des microfibrilles au sein de la paroi cellulaire:

Les cellules végétales possèdent une paroi cellulosique rigide qui double leur membrane plasmique, ce qui leur permet de résister aux changements de pression osmotique. Les microfibrilles de cellulose sont donc les éléments constitutifs de base de cet édifice architectural. Il s'agit d'une structure complexe dont la composition et l'organisation

diffèrent en fonction des espèces et des activités physiologiques de la cellule. On distingue deux types de parois : la paroi primaire et la paroi secondaire.

La paroi primaire est mise en place lors de la division cellulaire et marque ainsi la croissance et l'extension cellulaire. Les microfibrilles de cellulose constitutives de cette paroi primaire n'ont pas d'orientation préférentielle et sont enrobées dans une matrice de polysaccharides pectiques et hémicellulosiques, ce qui confère à cette couche une architecture fibrillaire relativement désordonnée.

Après la croissance et la différenciation des cellules et lorsque celles-ci atteignent leur taille définitive, une paroi secondaire souvent lignifiée et dépourvue de pectines est déposée et marque l'arrêt de toute modification de la forme de la cellule. Au contraire de la paroi primaire, la paroi secondaire contient une forte proportion de microfibrilles de cellulose.

Elle est d'une grande rigidité étant donné la compacité et la cristallinité du réseau microfibrillaire constitutif.

Ces microfibrilles sont disposées de façon régulière en hélices par rapport à l'axe de la cellule, et disposées en strates successives et concentriques (S1, S2 et S3) pour lesquelles le sens d'enroulement des hélices peut changer d'une strate à l'autre (Figure I.11). Dans la strate S1, elles sont hachurées en croisillons sans orientation particulière. Dans S2 elles sont orientées d'un léger angle par rapport à l'axe de la cellule tandis que dans S3 elles forment une hélice plate dans la direction transversale de la cellule.

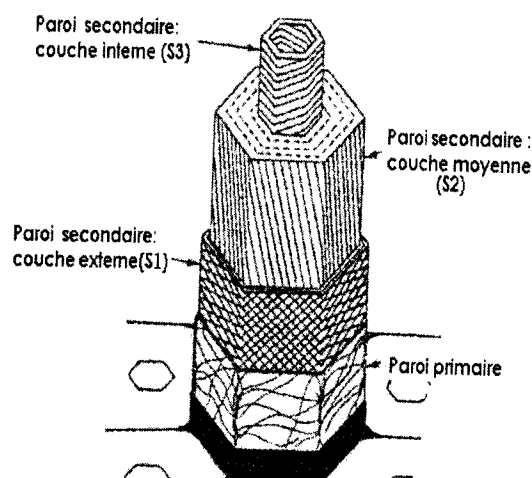


Figure I.11: Représentation schématique de la paroi cellulaire

III. RAPPELS SUR LES METHODES DE PURIFICATION DES PAROIS CELLULAIRES ET D'OBTENTION DE LA CELLULOSE :

L'extraction de la cellulose de co-produits agricoles et forestiers a déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études. Cette extraction est préférentiellement appelée « enrichissement en cellulose » car on n'obtient pas de la cellulose parfaitement pure mais plutôt une matière enrichie en cellulose.

Plusieurs méthodes d'obtention de la cellulose à partir de la biomasse ont été décrites. Toutes ces méthodes consistent en l'appauvrissement progressif des parois cellulaires des végétaux. Elle consiste à éliminer par des étapes d'extraction appropriées mécaniques, chimiques ou parfois enzymatiques, les substances qui incrustent les polysaccharides pariétaux.

Le choix des conditions opératoires de la méthode d'extraction est essentiel pour garantir la fiabilité des résultats ultérieurs. Certes, l'extraction doit répondre à trois critères fondamentaux : être quantitative, sélective et non altérante. S'il est difficile pour une seule méthode de concilier ces trois exigences, l'important est d'en connaître les limites.

La nature et la composition chimique primaire de la matrice orientent ainsi ce choix, et on distingue en général deux types de matériaux végétaux. Les matériaux constitués de cellules à paroi primaire, généralement du parenchyme, qui sont très riches en pectines, et les matériaux composés de cellules à paroi secondaire habituellement dénués de pectines mais riches en hémicelluloses et lignine.

Les traitements chimiques vont permettre, par action conjuguée de solvants adaptés, d'éliminer tous les constituants de la paroi autres que la cellulose. Ces extractions vont d'abord agir sur les composés extracellulaires puis sur les constituants de la paroi cellulaire.

Parmi ces contaminants, les substances de nature lipidique ou phénoliques (cires, tanins, polyphénols) sont généralement les constituants que l'on rencontre le plus souvent dans les diverses parois végétales. Elles sont éliminées par des successions d'extraction à l'aide de solvants organiques.

La nature, à la fois apolaire et polaire de ce mélange de substances, nécessite l'utilisation de solvants apolaires et polaires. Généralement ce sont des mélanges d'alcools,

éthanol en particulier, et des solvants apolaires (toluène, benzène, acétone...) qui sont utilisés.

Les méthodes d'enrichissement peuvent être divisées en deux grandes catégories suivant la nature de la cellulose obtenue (cellulose I ou cellulose II) :

- L'extraction en milieu fortement basique qui conduit à une cellulose composée de chaînes antiparallèles.
- L'extraction en milieu acide ou neutre qui conserve la structure parallèle des chaînes.

Dans la partie (extraction) nous avons utilisé plusieurs modes opératoires ; nous citerons ultérieurement ceux qui ont donné des résultats en accord avec la bibliographie.

Le résidu végétal brut est tout d'abord débarrassé des graisses, des résines et autres extractibles constituant la partie extracellulaire de la biomasse [44].

L'étape suivante consiste en l'obtention d'holocellulose par extraction ou destruction des premiers composés de la paroi cellulaire des végétaux : les lignines [45].

La cellulose est ensuite obtenue à partir de l'holocellulose par extraction des hémicelluloses, le plus souvent par extractions successives des hémicelluloses de bas moyen et haut poids moléculaire, par action de solutions basiques de concentrations croissantes [44].

IV. MODIFICATIONS CHIMIQUES DE LA CELLULOSE:

Les modifications de cellulose les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérification des groupements hydroxyles de la cellulose. De nombreux dérivés cellulosiques hydrosolubles ou solubles dans des solvants organiques sont préparés par ces méthodes chimiques de modification. Il existe cependant d'autres types de transformation, tels que la déoxyhalogénéation et l'oxydation.

Les différents types de modification de la cellulose sont répertoriés sur la figure I.12 [44]. Il est possible d'effectuer sur la cellulose toutes les modifications applicables aux alcools primaires (C-6) et secondaires (C-2, C-3), aux liaisons cétales (C-2-C-3), aux liaisons éthers (liaisons $\beta(1\rightarrow4)$) et, à un moindre niveau, aux fonctions aldéhydes (extrémité réductrice du polymère).

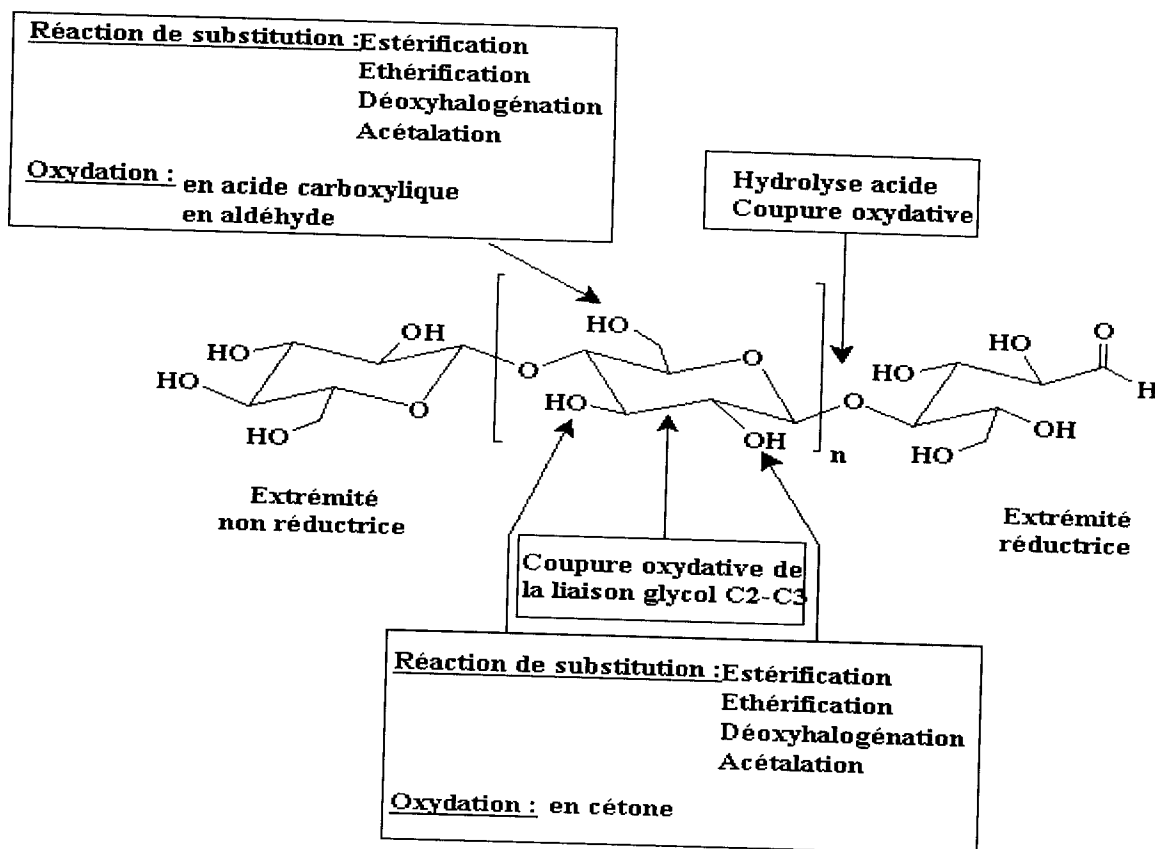


Figure I.12: Modifications chimiques les plus rencontrées en relation avec la structure du polymère

Ces différentes réactions peuvent être classées en deux catégories, selon les modifications apportées au polymère :

- modifications du squelette lui-même (oxydation de la liaison glycol, oxydation de la fonction alcool primaire),
- modifications des groupements hydroxyles.

IV.1. Modification du squelette cellulosique :

IV.1.1. Réaction d'oxydation de la cellulose :

Comme nous l'avons vu précédemment, la cellulose peut être considérée comme un polytriol, possédant une fonction alcool primaire et deux hydroxyles secondaires contigus.

L'hydroxyle primaire, présent sur le carbone C-6 du squelette cellulosique, peut être transformé en acide carboxylique par action d'un agent oxydant. Cette oxydation a été réalisée

par action d'une quantité catalytique du sel d'oxoammonium 2, 2,6,6-tetraméthyl-1-piperidine (TEMPO) en milieu aqueux, en présence de bromure de sodium et d'hypochlorite de sodium. Le produit obtenu est un sel sodique du polymère d'acide glucuronique, qui est soluble dans l'eau [47]. Les conditions réactionnelles et le produit obtenu sont représentés sur la figure I.13.

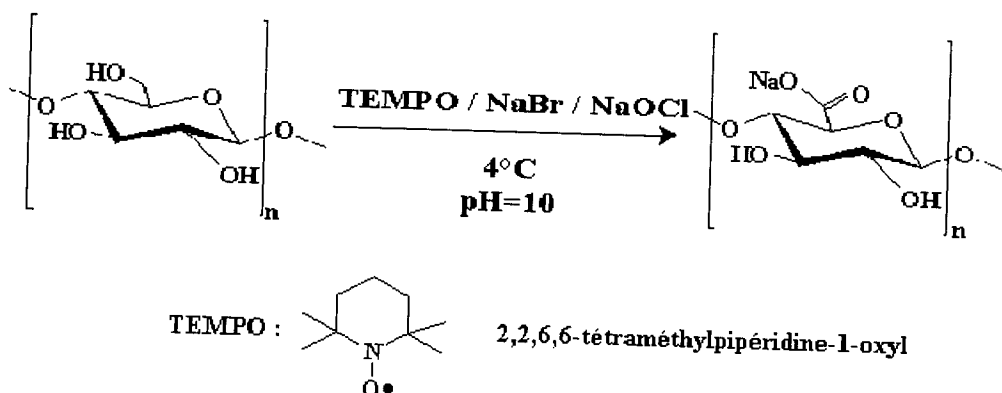


Figure I.13: Oxydation de la cellulose en sel sodique de l'acide polyglucuronique par action du TEMPO.

Cette réaction peut aussi être menée à partir de la cellulose, par action de N_2O_4 dans le chloroforme pour donner l'acide polyglucuronique, avec cependant des réactions concurrentes.

D'autres types d'oxydation peuvent avoir lieu au niveau des hydroxyles secondaires. L'une d'entre elles permet la déstructuration de la cellulose par rupture de la liaison C-2--C-3 et oxydation des alcools en aldéhydes (figure I.14). Celle-ci est réalisée en présence de periodate de sodium (NaIO_4) et est appelée oxydation periodique. Des études plus poussées sur l'oxydation periodique ont montré une dégradation du polymère due à une suroxydation au niveau des extrémités réductrices du polymère. Ce phénomène implique évidemment une diminution du DP [48]. Les fonctions aldéhydes ainsi obtenues peuvent être oxydées en acides carboxyliques ou réduites en alcools primaires.

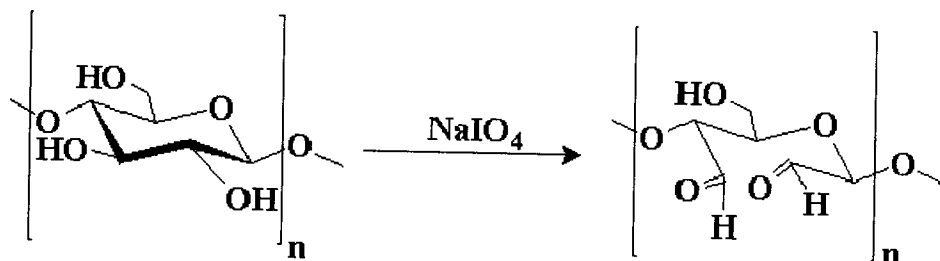


Figure I.14: Oxydation de la cellulose en 2,3-dialdéhyde cellulose par action du periodate de sodium [49]

IV.2. Modifications des groupements hydroxyles :

IV.2.1. Éthers de cellulose et analogues

La cellulose peut être étherifiée par les halogénures. Dans la plupart des cas, les chaînes greffées sont elles-mêmes fonctionnalisées par des fonctions carboxyliques (carboxyméthylcellulose CMC) ou des groupements hydroxyles (hydroxypropylcellulose HPC, hydroxyéthylcellulose HEC).

La carboxyméthylation de cellulose est réalisée par action de l'acide monochloroacétique sur la cellulose en présence d'une base (la soude par exemple) [50]. Cette CMC peut être ensuite modifiée par amidation de la fonction carboxylique par une amine à longue chaîne (en phase homogène), comme l'indique la figure I.15 [51]. Le produit ainsi obtenu est un polymère ayant des propriétés hydrophobes.

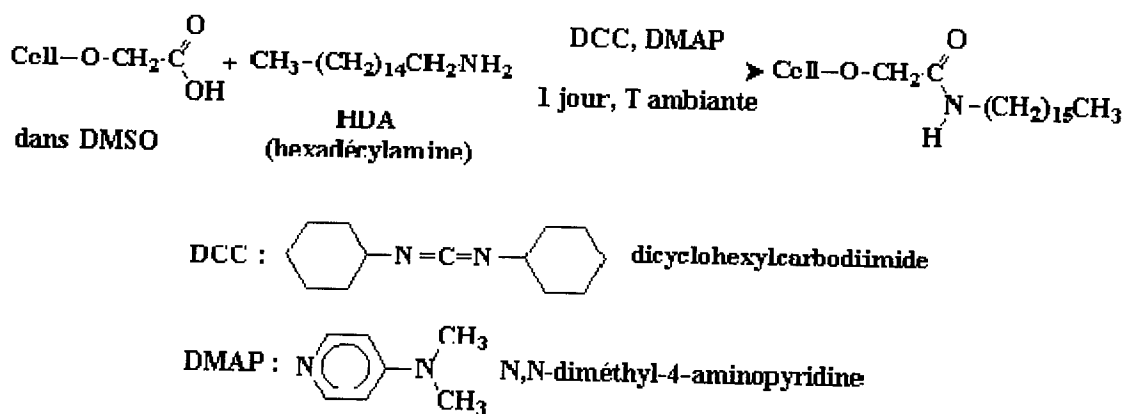


Figure I.15: Hydrophobation de CMC selon Charpentier et coll.

De plus, les celluloses partiellement étherifiées (HPC, HEC ou CMC), sont solubles dans l'eau et les hydroxyles libres peuvent être substitués par réaction d'halogénures d'alkyle ou d'époxydes à longue chaîne pour donner des polymères cellulosiques hydrosolubles [52].

A partir de cellulose non-modifiée, on peut synthétiser des dérivés cellulosiques photosensibles par étherification, en présence de chlorure de 4,4'-bis(diméthylamino) diphénylméthane en phase homogène, en utilisant la triéthylamine (TEA) comme base [53].

Comme on peut réaliser la synthèse d'éthers de cellulose fonctionnalisés par des sulfates, par action, en phase homogène, du 2-bromoéthanesulfonate de sodium sur la cellulose.

La réaction est catalysée par la pyridine. Les hydroxyles restants sont alors étherifiés par des bromures d'alkyles à 10 ou 12 carbones, toujours en présence de pyridine [54].

IV.2.2. Esters de cellulose et analogues:

IV.2.2.1 La réaction d'estérification:

La réaction d'estérification permet la synthèse d'esters, molécules organiques ou inorganiques (de forme générale présentée dans la figure I.16) et de l'eau.

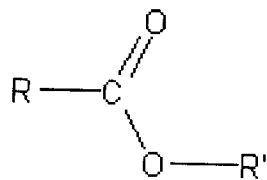
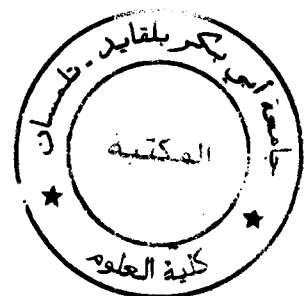


Figure I.16: Forme générale d'un ester.



On peut réaliser une estérification en mélangeant un alcool et un acide carboxylique. De manière générale, nous écrivons :

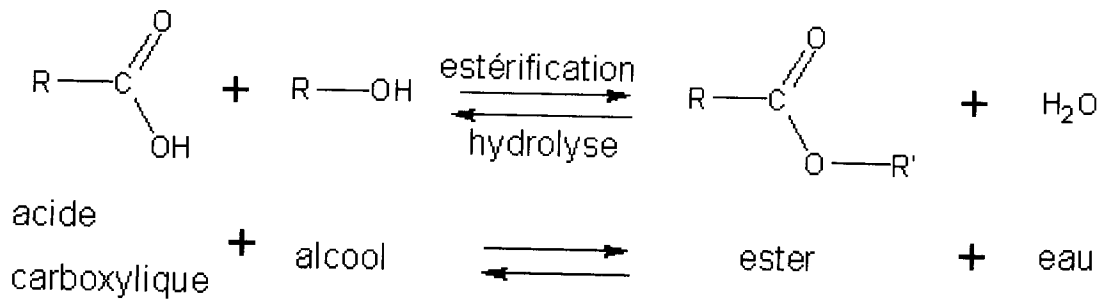


Figure I.17: Schéma général de la réaction d'estérification.

La réaction inverse de l'estérification s'appelle l'hydrolyse ; cette réaction a toujours lieu en même temps que l'estérification et implique la destruction (-lyse) de l'ester par l'eau (hydro-). On parle d'équilibre chimique entre les deux réactions.

IV.2.2.2. Esters inorganiques de cellulose:

Les esters inorganiques de cellulose représentent une grande famille de dérivés de la cellulose. Ces esters de cellulose peuvent être synthétisés, par exemple, par réactions de phosphorylation [55] ou de sulfatation. Les produits obtenus sont des agents potentiellement anticoagulants [56] ou ayant de bonnes propriétés filmogènes (ex : tosylcelluloses) [57].

Enfin, notons la possibilité de synthèse de nitrate de cellulose [58], utilisés notamment en tant que vernis à bois (vernis nitrocellulosiques). Toutes ces réactions peuvent être classées dans la famille de réactions de synthèse d'esters inorganiques de cellulose.

IV.2.2.2.1. Carbamates de cellulose:

La synthèse de carbamates tient aussi une part importante dans le cadre des modifications de cellulose. En 1997, Williamson et coll [59] ont synthétisé des carbamates aromatiques de cellulose par action d'un isocyanate sur la cellulose en présence de pyridine et en phase homogène (figure I.18).

Ces carbamates de cellulose sont le plus souvent utilisés comme phase stationnaire chirale pour la séparation d'énantiomères en chromatographie liquide [60].

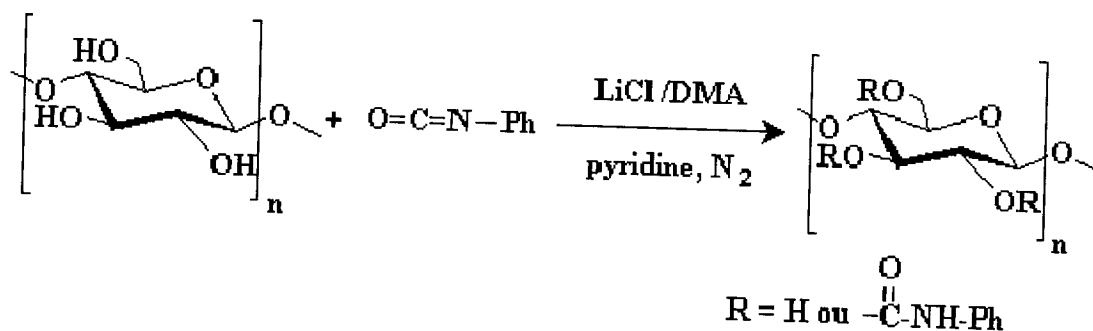


Figure I.18: Synthèse de carbamates de cellulose selon Williamson et coll.

IV.2.2.3. Esters organiques de cellulose

Pour former préférentiellement l'ester, la réaction est le plus souvent réalisée à partir de dérivés d'acide : anhydride d'acide, chlorure d'acide ou encore ester de cet acide (figure I.19).

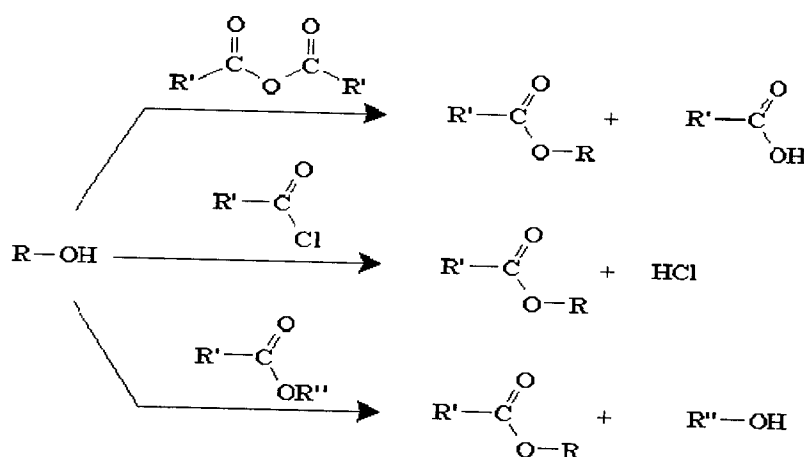


Figure I.19: Synthèse d'esters à partir de dérivés d'acide.

IV.2.2.3.1 Acylation directe de cellulose à partir d'acides carboxyliques

L'estérification directe de la cellulose peut être effectuée par action d'acides carboxyliques en présence d'agents de condensation, tel que le DCC, en milieu basique (figure I.20) [59]. Dans ce cas de figure, le DCC permet la synthèse de l'anhydride, entraînant la formation de dicyclohexylurée, produit de l'hydratation du DCC.

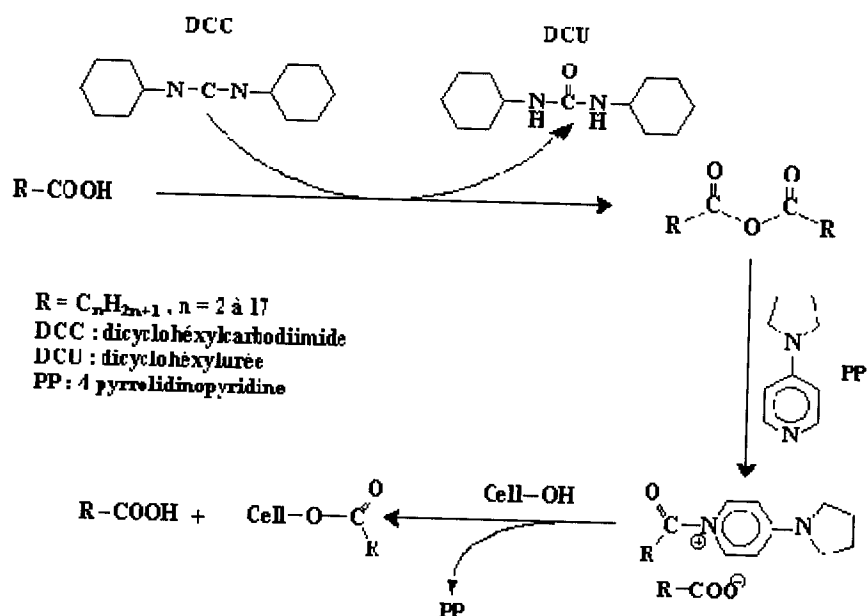


Figure I.20: Acylation de cellulose selon Samaranayake et Glasser [57]

Cette méthode a été utilisée pour la synthèse d'esters carboxyliques aromatiques de cellulose [62], mais aussi d'esters cellulosiques d'acides gras [63].

Ce système catalytique a aussi été employé pour l'acétylation de cellulose à partir de différents sels d'acide acétique [64].

IV.2.2.3.2 Acylation de cellulose à partir d'anhydrides carboxyliques

L'acylation par des anhydrides carboxyliques est réalisée en présence d'un catalyseur basique, par exemple la pyridine [65].

Cette réaction peut être menée en présence du chlorure d'acide *p*-toluènesulfonique (TsCl) à la place de la pyridine [66].

Dans le cas de l'utilisation de l'anhydride acétique, cette réaction peut être réalisée en l'absence totale de catalyseur [67,68]. Vaca-Garcia et coll [69] ont réalisé la synthèse d'esters mixtes de cellulose par action d'un acide gras et d'anhydride acétique par utilisation de quantités catalytiques de $HClO_4$. Cette réaction a été réalisée en phase homogène et en phase hétérogène.

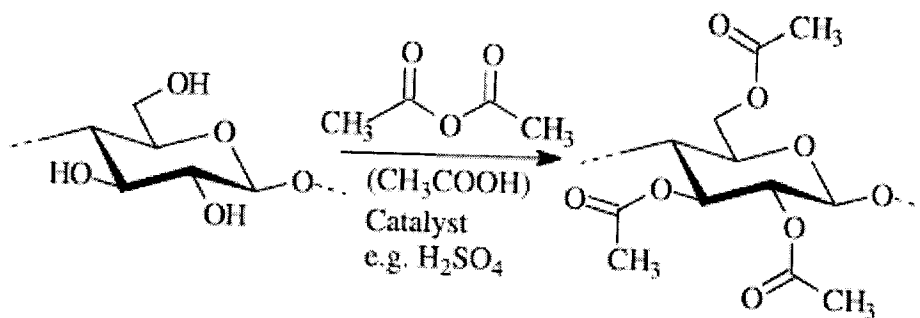


Figure I.21: Synthèse d'esters de cellulose à partir d'anhydrides acétique

IV.2.2.3.3 Acylation de cellulose par des chlorures d'acides carboxyliques:

En phase hétérogène ou homogène, la plupart des réactions d'acylation de la cellulose par les chlorures d'acides carboxyliques s'effectuent en présence d'une base de type pyridine [70].

Comme dans le cas des anhydrides d'acide, la pyridine va fixer l'acide chlorhydrique formé au cours de la réaction (figure I.22), en formant un chlorure de pyridinium.

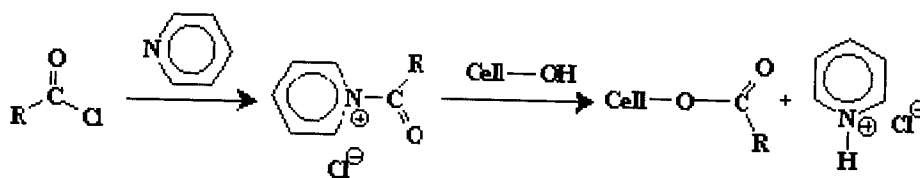


Figure I.22: Schéma réactionnel de l'acylation de cellulose par la procédure chlorure d'acide / pyridine.

D'autres méthodes d'obtention d'esters de cellulose par l'action de chlorures d'acides sont données dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Méthodes d'acylation de cellulose par des chlorures d'acides récemment mise au point.

Chlorure d'acide	Phase	Mode de réaction	Catalyseur	Rendements (%)	Réf
Palmitique	Hétérogène	Chauffage classique Sous vide	Aucun	Non précisé	[71]
Adamantanoïque	Homogène	Chauffage classique	TsCl	Non précisé	[72]
Laurique	Hétérogène	Micro-ondes	DMAP	17%	[73]
Laurique	Homogène	Micro-ondes	DMAP	80%	[74]

IV.2.2.3.4 Acylation de cellulose par transestérification:

Cette dernière méthode est plus rarement utilisée pour la synthèse d'esters de cellulose. Elle est réalisée par action d'un ester d'acide carboxylique sur la cellulose.

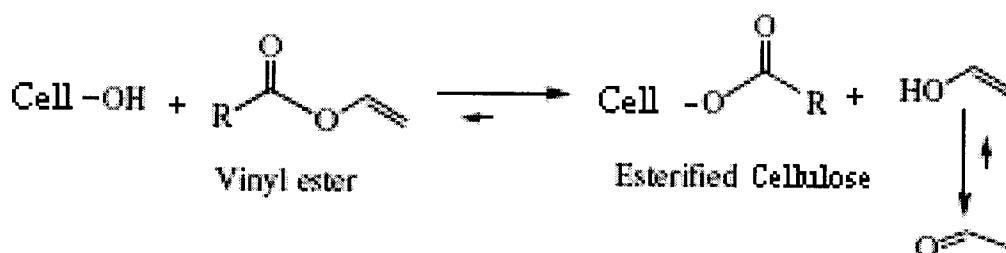


Figure I.23: Estérification de la cellulose par une transestérification entre les groupes hydroxyle de la cellulose et l'ester vinylique

Cette réaction, bien qu'équilibrée, est déplacée vers l'ester en raison de l'élimination rapide de l'acétaldéhyde. Elle conduit à des substitutions quasi totales avec de très bons rendements (entre 70 et 90%).

Cependant, dans presque tous les cas de transformations, la cellulose doit subir un traitement préalable en raison du nombre important de liaisons hydrogène.

IV.3. Traitement préalable à la transformation:

IV.3.1. Activation de la cellulose:

L'activation de la cellulose correspond à un traitement du polymère préalable à sa dissolution ou à sa modification. Le plus classique consiste en l'immersion du polymère pendant une minute dans une solution acide suivie d'une filtration et du séchage du résidu à 40 °C. Ce traitement conduit à l'« hydrocellulose de Girard » [75], une cellulose partiellement hydrolysée. Dans ce cas, l'acide va aussi permettre un gonflement des fibres de cellulose par rupture des liaisons hydrogène.

D'autres méthodes mettent en jeu l'immersion de la cellulose dans une solution d'ammoniac pendant une heure [76], dans le but de purifier l'échantillon de départ et d'éliminer les acétates pouvant estérifier la cellulose. Elle peut aussi être activée par mercerisation du polymère dans une solution de soude à 18% [71]. Pour permettre le gonflement de la cellulose. Ensuite des lavages successifs avec des solvants déshydratants, tels que le méthanol, l'acétone et l'hexane, puis le stockage au dessiccateur permet d'éviter la réhydratation de l'échantillon. Comme on peut aussi l'activer par séchage à 105°C pendant 3 heures afin d'éliminer l'eau naturellement adsorbée [77].

Cependant, la littérature ne nous indique pas si toutes ces méthodes d'activation conduisent au même type de cellulose.

IV.3.2. Dissolution de cellulose

Les procédés et méthodes de modifications de polymères nécessitent le plus souvent leur fusion ou leur dissolution. Dans le cas de la cellulose, le phénomène de fusion n'a pas lieu car elle se décompose avant de fondre. Il peut donc être nécessaire de la dissoudre.

Pour que la dissolution soit efficace, les molécules de solvant doivent pénétrer assez profondément dans la structure de la cellulose pour diminuer sa cristallinité. Le gonflement de la cellulose, provoqué par certains solvants polaires ou basiques, n'est pas suffisant.

On peut classer [78] les différents réactifs et solvants pour la dissolution de la cellulose en quatre catégories, correspondant aux propriétés chimiques des groupements hydroxyles du polymère.

La cellulose peut être considérée comme un composé amphotère, mais il faut aussi considérer les possibilités de complexation et de dérivatisation. Si la cellulose est considérée comme une base, on peut utiliser des acides protiques (acide sulfurique, acide trifluoroacétique) ou de Lewis (thiocyanate de calcium). Des bases organiques (amines ou oxydes d'amine) ou inorganiques (hydrazine) sont utilisées dans le cas d'une cellulose « acide ». Si on considère les possibilités de complexation des hydroxyles, il est possible d'utiliser des complexants inorganiques à base de cadmium par exemple ou, comme cela a été montré récemment, le chlorure de lithium.

Dans le cas des solvants dérivatisants, on peut utiliser des solvants tels que le mélange sulfure de carbone/soude ou le mélange DMSO/para- formaldéhyde qui permet la dissolution de cellulose après sa modification. Cependant, toutes ces méthodes présentent des inconvénients.

En effet, certaines ne permettent qu'une dissolution partielle du polymère, d'autres nécessitent des traitements agressifs à haute température ou encore entraînent une dégradation de la cellulose. Dans le cas des solvants dérivatisants, la dégradation du polymère est accompagnée d'une modification des fonctions hydroxyles.

En 1979, McCormick et coll [79] ont rapporté qu'un mélange constitué de chlorure de lithium et de N,N-diméthylacétamide permet l'obtention d'une solution homogène de cellulose. Il s'agit en fait d'un solvant complexant- le lithium permet de rompre les liaisons hydrogène, qui rigidifient la structure de la cellulose et empêchent sa dissolution, par complexation des hydroxyles. Le DMA permet la solvatisation du complexe LiCl-cellulose. (Figure I.24) [80].

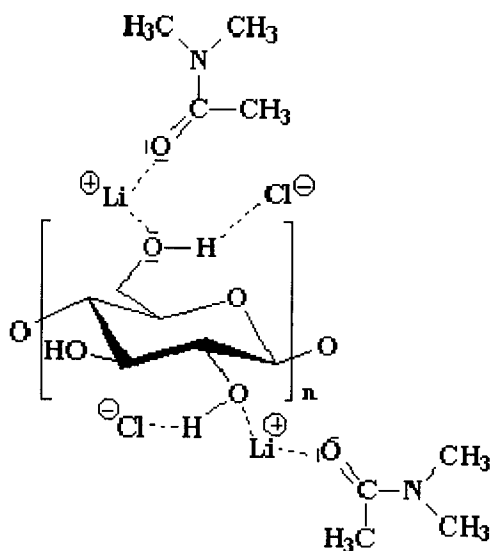


Figure I.24: Schéma représentant le complexe $[\text{Li-DMA}]^+\text{Cl}^-/\text{cellulose}$ [5]

De plus, il a été montré que ce solvant n'altère pas la cellulose et ne la dégrade que très peu [81]. Cette stabilité du polymère en solution est très intéressante dans le cadre des modifications chimiques puisqu'il est possible d'utiliser des solutions mères de cellulose et de les stocker sans avoir d'altération du squelette cellulosique. Cependant, pour être dissoute, la cellulose doit être préalablement traitée. Ce prétraitement peut être assimilé à une activation.

Références bibliographiques

- [1] a) A. Adamou, Mémoire d'ingénieur agronome, Inst d'Agro, Univ de Batna, 2001, p111
b) Z. Alex, Thèse de Master, Inst de médecine tropicale, Anvers. Belgique, 2000, 65p.
- [2] M. McNeil, A.G. Darvill, S.C. Fry et P. Albersheim, *Rev. Biochem*, 1984, 53, 625-663.
- [3] N.C. Carpita et D.M. Gibeaut, *Plant J.*, 1993, 1-30.
- [4] W.G.T. Willats, L. McCartney, W. Mackie, et J.P. Knox, *Plant Mol. Biol*, 2001, 9-27.
- [5] B.L. Ridley, M.A. O'Neill et D. Mohnen, *Phytochemistry*, 2001, 929-967.
- [6] C.D. May, *Hydrocolloids*, 2000,169-188.
- [7] Z.I. Kertesz, *The Pectic Substances*, 1951, 640 .
- [8] R. Alén, *Papermaking science and technology*, 2000, 11-57.
- [9] M.S. Dudkin, *Khim. Drev.*, 1969,19-20.
- [10] T. Groth et W. Wagenknecht, *Biomaterials*, 2001, 22, 2719-2729.
- [11] D. Gräbner, T. Liebert et T. Heinze, *Cellulose*, 2002, 9, 193-201.
- [12] P.L. Granja, L. Pouységu, M. Petraud, B. De Jéso, C. Baquey et M.A. Barbosa, *J.Appl. Polym. Sci.*, 2001, 82, 3341-3353.
- [13] J. Einfeldt, T. Heinze, T. Liebert et A. Kwasniewski, *Carbohydr. Polym.*, 2002, 49, 357-365.
- [14] C. Satgé, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2002, pp.211.
- [15] R.C. Sun, J.M. Fang, J Tomkinson et C.A.S. Hill, *J. Wood Chem. Technol.*, 1999, 19, 287-306.
- [16] J.F. Kadla et R.D. Gilbert, *Cellulose Chem. and Technol.*, 2000, 34, 197-216.
- [17] A. Isogai, *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. DNS Hon, N Shiraishi, chap 14, 2000, pp599-625.
- [18] D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem, Int. Edit* 2005, 44, 3358.
- [19] W.G.T. Willats, L. McCartney, W. Mackie et Knox, J.P., *Plant Mol. Biol*, 2001, 47 (12), 9-27.
- [20] E. Fredon, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2001, pp173.
- [19] M.C. Ralet, E. Bonnin, J.F. Thibault, *Biopolymers*, 2002, 6, 345-380.
- [20] M. Marx-Figini, *Polym. Sci.*, 1969, 57-67.
- [21] D.A.I. Goring, T.E. Timell, *Tappi*, 1962, 454-460.
- [22] E. Dinand, Université Joseph Fourier: Grenoble, 1997.

- [23] N. JOLY, Université de Limoges, École doctorale Science - Technologie – Santé, Thèse de doctorat, 2003.
- [24] D.N.S. Hon, *Cellulose*, 1994,1 (1), 1-25.
- [25] R.D. Preston, E. Nicolai, R. Reed, et A. Millard, *Nature*, 1948,162, 665-667.
- [26] O. Kratky et H.Z. Mark, *physik. Chem.*, 1937, B36,129-139.
- [27] a) K. Hess, K. H. Mahl et E. Gutter, *Kolloid-Z.*, 1957,155,1-19, b) S. Saka, *Macromolecular Symposia*, Rustemeyer Ed, Freiburg, 2004.
- [28] H. Dolmetsch, H., *Kolloid-Z.*, 1962,185 (2), 106-119.
- [29] M. Marx-Figini, G. Schulz, G.V., *Naturwissenschaften*, 1966, 53 (18), 466-474.
- [30] St. John Manley, R., *Proc. Can. Wood Chem. Symp.*, 1965,1963, 248-249.
- [31] H. Chanzy et B. Henrissat, *FEBS Lett*, 1985,184 (2), 285-288.
- [32] M. Koyama, W. Helbert, T. Imai, J. Sugiyama, B. Henrissat, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*,1997, 94 (17), 9091-9095.
- [33] C. Tahiri et M.R. Vignon, *Cellulose*, 2000, 7, 177-188.
- [34] A.J. Varma et M.P. Kulkarni, *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, 77, 25-27.
- [34] E.M. Debzi, H. Chanzy, J. Sugiyama, P. Tekely et G.Excoffier, *Macromolecules*, 1991, 24(26), 6816-6822.
- [35] S. Perez et M.A. Rodriguez-Carvajal, *Doco, T., Biochimie*, 2003, 85 (1/2), 109-121.
- [36] U.J. Kim et S. Kuga, *Cellulose*, 2000, 7, 287-297.
- [37] E. Fredon, R. Granet, R. Zerrouki, P. Krausz, L. Saulnier, J.F. Thibault, J. Rosier et C. Petit, *Carbohydr. Polym.*, 2001, 49, 1-12.
- [38] U.J. Kim et S. Kuga, *J. Chrom. A*, 2002, 946, 283-289.
- [39] S. Farag et E.I. Al-Afaleq, *Carbohydr. Polym.*, 2002, 48, 1-5.
- [40] R.M. El-Khatib, *Carbohydr. Polym.*, 2002, 47, 377-385.
- [41] A.C. O'Sullivan, *Cellulose*, 1997, 4, 173-207.
- [42] A. Isogai, *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd Ed, revised and expanded, Ed. DNS Hon, N. Shiraishi, chap 14, *Chemical modification of cellulose*, 2000, pp599-625.
- [43] R. Oechslin, M.V.Lutz et R. Amado, *Carbohydr. Polym.*, 2002, 51 (3), 301-310.
- [44] A.O. Arifkhodzhaev, *Chem. Nat. Compd.*, 2000, 36 (3), 229-244.
- [45] C. Tahiri et M.R. Vignon, *Cellulose*, 2000, 7, 177-188.
- [46] E. Fredon, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2001, pp173.
- [47] A.J. Varma et M.P. Kulkarni, *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, 77, 25-27.
- [48] T. Heinze, T.Liebert, P. Klüfers et F. Meister, *Cellulose*, 1999, 6, 153-165.

- [49] D. Charpentier, G. Mocanu, A. Carpov, S. Chapelle, L. Merle et G. Muller, *Carbohydr. Polym.*, 1997, 33, 177-186.
- [50] L.M. Zhang, *Macromol. Mat. Eng.*, 2001, 286, 267-275.
- [51] T. Heinze, U. Erler, U. Heinze, J. Camacho, U.W. Grunnt et D. Klemm, *Macromol. Chem. Phys.*, 1995, 196, 1937-1944.
- [52] P. Talába, I. Sroková, A. Ebringerová, P. Hodul et A. Marcincin, *J. Carbohydr. Chem.*, 1997, 16, 573-582.
- [53] P.L. Granja, L. Pouységu, M. Petraud, B. De Jéso, C. Baquey et M.A. Barbosa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 82, 3341-3353.
- [54] T. Groth et W. Wagenknecht, *Biomaterials*, 2001, 22, 2719-2729.
- [55] J. Einfeldt, T. Heinze, T. Liebert et A. Kwasniewski, *Carbohydr. Polym.*, 2002, 49, 357-365.
- [56] H. Brocannot, *Ann.*, 1833, 1, 242-245.
- [57] S.L. Williamson et C.L. McCormick, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 1998, A35, 1915-1927.
- [58] B. Chankvetadze, L. Chankvetadze, S. Sidamonidze, E. Kasashima, E. Yashima et Y. Okamoto, *J. Chrom. A.*, 1997, 787, 67-77.
- [59] G. Samaranayake, W.G. Glasser, *Carbohydr. Polym.*, 1993, 22, 1-7.
- [60] J.E. Sealey, G. Samaranayake, J.G. Todd et W.G. Glasser, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 1996, 34, 1613-1620.
- [61] Y. Shimizu, A. Nakayama, J. Hayashi, *Sen'i Gakkaishi*, 1993, 49, 352-356.
- [62] J.E. Sealey, G. Samaranayake, J.G. Todd et W.G. Glasser, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 1996, 34, 1613-1620.
- [63] Y.U. Shimizu, A. Nakayama et J. Hayashi, *Cellulose Chem. Technol.*, 1991, 25, 275-281.
- [64] B. Tosh et C.N. Saikia, *Trends in Carbohydr. Chem.*, 1999, 16-17, 143-153.
- [65] B. Tosh, C.N. Saikia, N.N. Dass, *Carbohydr. Res.*, 2000, 327, 345-352.
- [66] O.A. El Seoud, G.A. Marson, G.T. Ciacco et E. Frollini, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, 201, 882-889.
- [67] Y. Nishiyama, P. Langan, et H. Chanzy, *Am. Chem. Soc.*, 2002, 124 (31), 9074-9082.
- [68] C. Vaca-Garcia, S. Thiebaud, M.E. Borredon et G. Gozzelino, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1998, 75, 315-319.
- [69] Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, P. Langan, *Am. Chem. Soc.*, 2003, 14300-14306.

- [70] D. Gräbner, T. Liebert et T. Heinze, *Cellulose*, 2002, 9, 193-201.
- [71] C. Gourson, R. Benhaddou, R. Granet, P. Krausz, L. Saulnier, J.F. Thibault et C.R. Acad. Sci. Paris, Serie IIc, *Chimie*, 1999, 2, 75-78.
- [72] C. Satgé, B. Verneuil, P. Branland, R. Granet, P. Krausz, J. Rozier et C. Petit, *Carbohydr. Polym.*, 2002, 49, 373-376.
- [73] A. Girard, *Ann. Chim. Phys.*, 1881, 24, 333.
- [74] B. Morgenstern et W. Berger, *Acta Polymer.*, 1993, 44, 100-102.
- [75] H.S. Kwatra, J.M. Caruthers et B.Y. Tao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, 31, 2647-2651.
- [76] P. Talába, I. Sroková, P. Hodul et A. Ebringerová, *Chem. Papers*, 1996, 50, 365-368.
- [77] A.F. Turbak, R.B. Hammer, R.E. Davies et H.L. Hergert, *Chemtech*, 1980, 10, 51-57.
- [79] T.R. Dawsey et C.L. McCormick, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1990, C30, 405-440.
- [80] B. Morgenstern et H.W. Kammer, *Trends Polym. Sci.*, 1996, 4, 87-92.
- [81] E. Sjöholm, K. Gustafsson, B. Eriksson, W. Brown et A. Colmsjö, *Carbohydr. Polym.*, 2000, 41, 153-161.

Chapitre II

Les Polyélectrolytes

I. INTRODUCTION

Les polyélectrolytes nous sont familiers au point de se faire oublier. Nous en utilisons à chaque application d'un produit cosmétique, nous les employons pour garder bébé au sec et nous en mangeons au dessert. La familiarité va plus loin puisque nous sommes partiellement faits de polyélectrolytes. Au delà de notre constitution physiologique, c'est toute notre hérédité qui est en jeu puisque notre code génétique est inscrit sur un polyélectrolyte : l'ADN.

Admettons pour ce chapitre la définition simplifiée suivante : un polyélectrolyte est un polymère soluble dans l'eau qui, en solution, porte des charges électrostatiques.

Plusieurs questions se posent immédiatement. Quels sont les polyélectrolytes qui existent à l'état naturel ? Quels sont ceux fabriqués par l'homme ? A quoi servent-ils ?

Dans ce chapitre, nous donnons quelques exemples de polyélectrolytes présents à l'état naturel (polysaccharides, protéines, ADN) et synthétisés par l'homme. Nous mentionnons les propriétés d'usage qu'offrent les polyélectrolytes en fonction de leur origine naturelle ou synthétique.

II. DEFINITION

Les polymères sont des molécules composées d'un très grand nombre de maillons élémentaires (motifs) appelés monomères. Lorsque ces monomères sont chargés, on parle de polyélectrolytes. Ainsi, si nous devons donner une définition simplifiée du terme polyélectrolyte, elle serait : un polyélectrolyte est un polymère soluble dans l'eau qui, en solution, porte des charges électrostatiques. Une des propriétés les plus importantes des polyélectrolytes est leur solubilité dans l'eau, ce qui permet d'accéder à une large gamme de formulations non toxiques, compatibles avec l'environnement [1].

L'existence de charges électrostatiques le long de la chaîne macromoléculaire induit des interactions électrostatiques fortes et de longue portée qui s'ajoutent aux interactions à moyenne et courte portée, ce qui confère aux polyélectrolytes des propriétés physico – chimiques remarquables [2].

Il existe une telle variété de polyélectrolytes que les scientifiques et les industriels les ont classés dans différentes catégories selon leur origine (naturelle ou synthétique), leur rigidité ou flexibilité, le fait qu'ils soient modifiés ou non, chargés ou non chargés.

III. CLASSIFICATION DES POLYELECTROLYTES:

III.1. Les polyélectrolytes Naturels :

III.1.1. Les polysaccharides :

Lorsqu'un grand nombre d'oses sont associés pour former un enchaînement macromoléculaire, on parle de polyoside, de polyholoside ou de polysaccharide.

Les polysaccharides sont des polymères ayant pour unités monomères des monosaccharides. En général, les unités monosaccharides d'un polysaccharide sont toutes les mêmes (homopolysaccharides), mais il existe des exceptions (hétéropolysaccharides). Dans certains cas, les unités monomériques sont des monosaccharides modifiés [3].

III.1.1.1. Les alginates :

Les alginates sont extraits des algues brunes, ils peuvent également être produits par voie bactérienne. C'est un copolymère linéaire composé de deux unités saccharidiques de base (acide α - L - guluronique, G et β - D - mannuronique, M) dont le rapport M / G dépend de l'algue de départ [3].

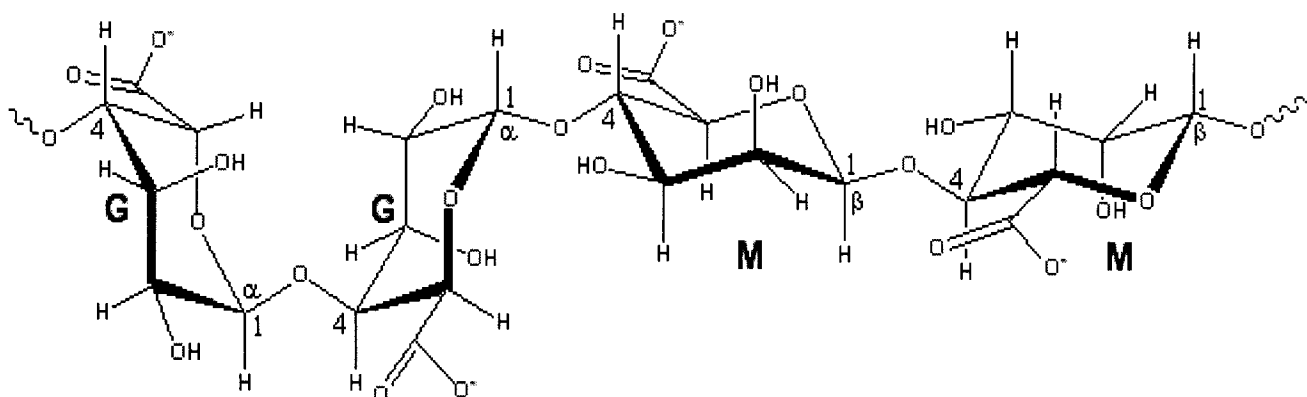


Figure II.1: Structure chimique de l'alginate

Les alginates sont largement employés dans l'industrie alimentaire et également pour le moulage dentaire en raison de leurs propriétés gélifiantes et épaississantes en présence de cations divalents (comme le calcium) [1].

Ce sont des polyélectrolytes anioniques dont les charges sont portées par les groupements carboxylates.

III.1.1.2. Les chitosane :

Il existe également des Polysaccharides cationiques tel que les chitosane peu répandu dans la nature. Il n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes (reines des termites) ou encore dans les parois cellulaires de certains champignons (zygomycètes).

La structure chimique du chitosane est un enchaînement du monomère 2-acétamido-2-déoxy- β -D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy- β -D-glucopyranose liés en β (1-4). Il possède un caractère polycationique dû aux groupements amino qui en solution et en milieu acide sont chargés [1].

Cette macromolécule est obtenue par N-déacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine, extraite des carapaces de crustacés tels que les crabes et les crevettes [4]. La Figure (II.2) représente les motifs de la chitine et du chitosane. Leurs structures diffèrent uniquement au niveau des groupements en position C2 ; acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane.

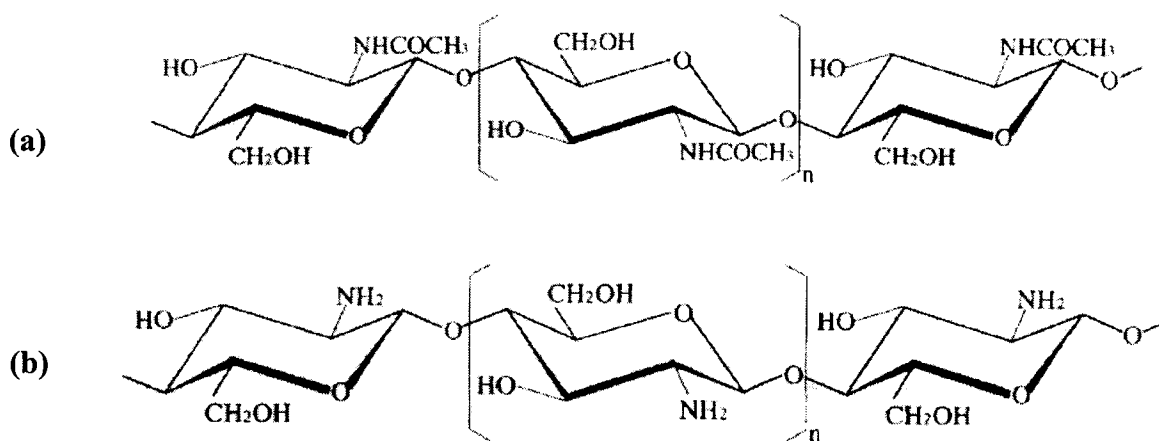


Figure II.2: Structure chimique de la chitine (a) et du chitosane (b)

III. 1.2. Les polypeptides et les protéines :

Il existe 20 acides aminés dans la nature. Les acides aminés sont des ions dipolaires (zwitterions) dans leur état naturel [1].

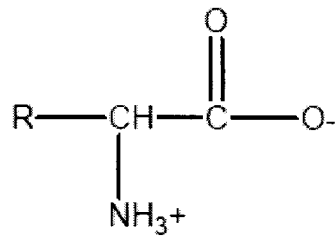


Figure II.3: Formule générale d'un acide aminé

C'est la nature du groupement R qui permet de les différencier et leur confère des propriétés chimiques particulières. Les peptides résultent d'une condensation entre acides aminés : le départ d'eau entre le groupement carboxylique (-COOH) d'un premier acide aminé et le groupement amine (-NH₂) d'un deuxième acide aminé conduit à une liaison amide (-CO-NH) particulière appelée liaison peptidique. Les peptides sont des polymères d'acides aminés à chaînes courtes ou moyennes [1].

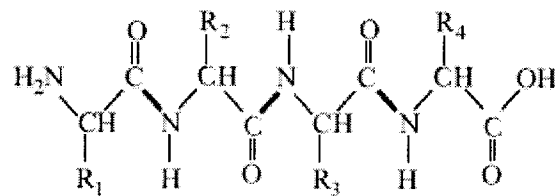


Figure II.4: Exemple d'enchaînement de quatre acides aminés par liaisons peptidiques (Indiquées en gras)

Un homopolypeptide est une macromolécule dont le monomère est un acide aminé. Une protéine est un enchaînement d'un très grand nombre d'acides aminés. La séquence de ces acides aminés est déterminée par l'information génétique.

Le caractère de polyélectrolyte des protéines est fondamental : il peut leur permettre de s'adsorber sur des surfaces de charge opposée, ou encore de servir de substrat chargé (histones).

De par leur nature biodégradable, les protéines sont une alternative intéressante aux macromolécules synthétiques et par conséquent jouent un rôle de plus en plus important dans l'industrie.

III. 1.3. Les polynucléotides : l'exemple de l'ADN :

La double hélice d'ADN contenue dans chacune de nos cellules est le support de notre code génétique. Or, la longueur totale d'ADN du génome humain est de 1,8m.

Comment une molécule aussi gigantesque peut-elle loger dans un noyau de 6 μm environ? La réponse est très certainement que l'ADN est encore un polyélectrolyte [5].

Il y a en effet deux groupements phosphate par paire de base soit 2 charges pour 0.34 nm de tour d'hélice. Le caractère fortement chargé permet à l'ADN de se lier aux histones (voir description ci-dessus) pour former un complexe ADN- histones qu'on appelle chromatine. La compaction de la chromatine est maximale juste avant la division cellulaire (et après la synthèse de l'ADN) et aboutit à la formation des chromosomes de métaphase. Toute l'échelle de compaction est schématisée dans la figure II.5.

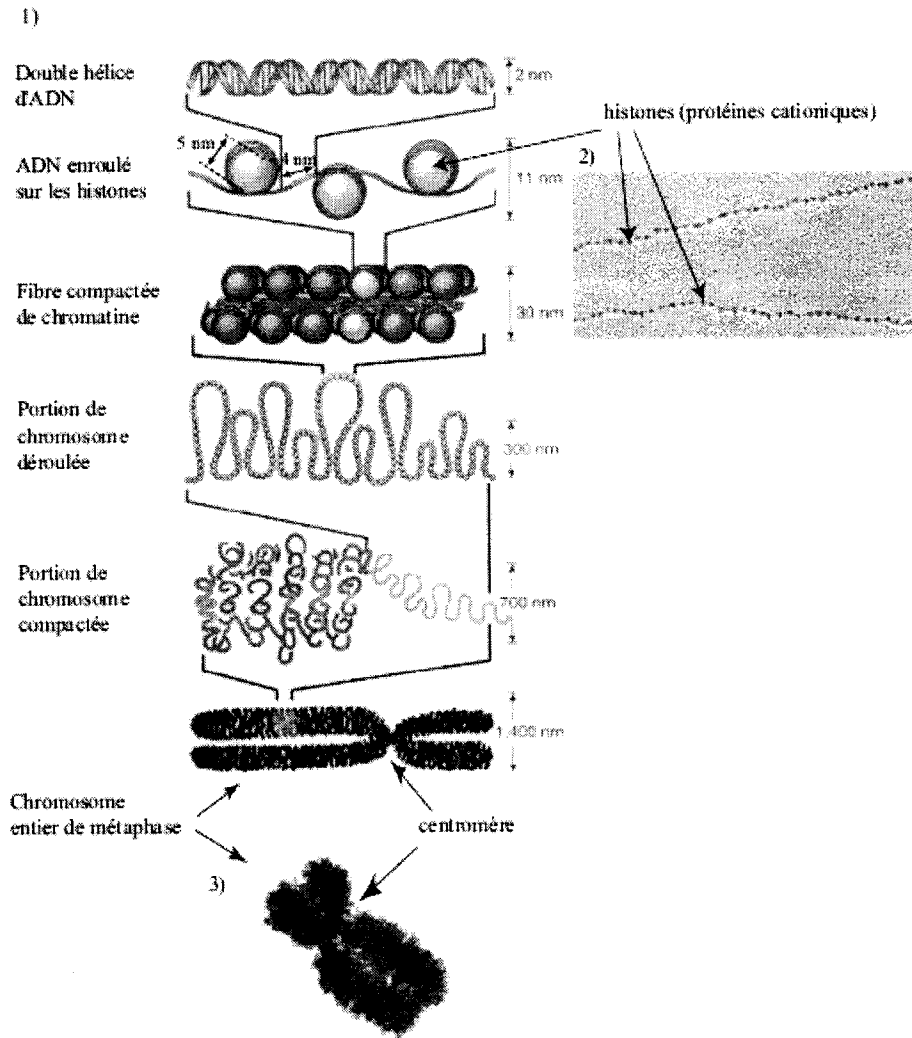


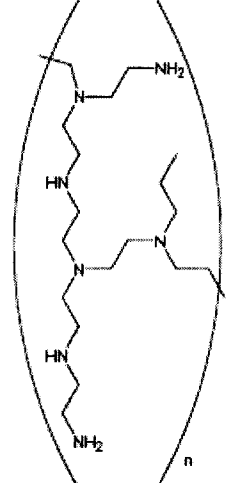
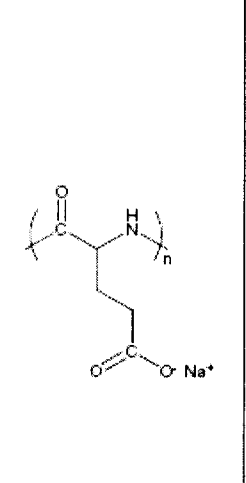
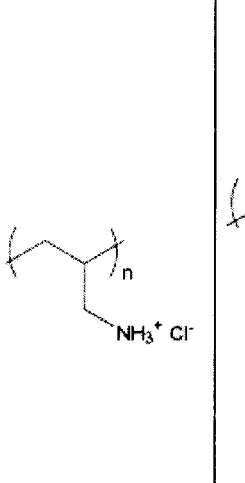
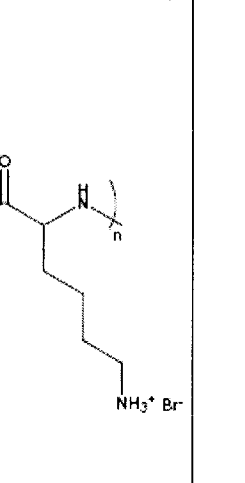
Figure II.5: Présentation structural de l'ADN

III.2. Les polyélectrolytes artificiels :

Les polyélectrolytes naturels se trouvent souvent en petite quantité et leur extraction demande de grands efforts de purification. Par ailleurs, leur structure chimique est souvent très complexe et peu régulière (polydispersité, ramifications). C'est pourquoi la majorité des polyélectrolytes utilisés sont des polyélectrolytes synthétiques.

Leur synthèse est réalisée soit par polymérisation d'un monomère ionisable, soit par ionisation d'un polymère déjà formé. Quelques exemples de polyélectrolytes synthétiques usuels sont représentés sur le tableau suivant.

Tableau II.1: Quelques polyélectrolytes synthétiques usuels [6].

Nom du Polyélectrolyte	Poly(éthylène imine) ramifiée	Poly(L-glutamate de sodium)	Poly(allylamine chlorhydrique)	Poly(D-lysine hydrobromure)
Notation	PEI	PGA	PAH	PDL
Nature	Polycation	Polyanion	Polycation	Polycation
Formule développée de l'unité monomère				

Les polymères synthétiques peuvent être fabriqués en grande quantité, à haute pureté et avec une grande régularité dans l'enchaînement des monomères. Néanmoins les polymères naturels paraissent irremplaçables pour des applications spécifiques. En effet leur origine naturelle leur confère des propriétés uniques de biocompatibilité et de biodégradabilité. Les principales différences entre les polyélectrolytes d'origine naturelle et les polyélectrolytes synthétiques sont résumées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Comparaison entre les polyélectrolytes naturels et synthétisés [7].

Propriétés	Polyélectrolytes Naturels	Polyélectrolytes synthétisés
Nature chimique	Elaborée	Rudimentaire
Enchaînement	Irréguliers	Réguliers
Biocompatibilité	Excellente	Mauvaise
Biodégradabilité	Excellente	Mauvaise

IV. PROPRIETES D'USAGES

En solution aqueuse, les polymères et les polyélectrolytes sont utilisés pour leurs propriétés rhéologiques en tant qu'agents épaississants ou gélifiants. Ainsi, depuis les dernières décennies, l'intérêt des scientifiques et des industriels pour les polyélectrolytes n'a cessé de croître en raison de leur vaste domaine d'application : médecine, fabrication de papier, peintures, industrie agro - alimentaire, cosmétiques, pharmacie, traitement de l'eau...

Les polyélectrolytes sont également utilisés pour leurs propriétés d'adsorption aux interfaces. Les polyélectrolytes cationiques sont utilisés dans les shampooings car ils peuvent s'adsorber aux cheveux et ainsi les fortifier. Nos organismes mêmes sont constitués d'un polyélectrolyte (l'ADN) et de plusieurs longues molécules chargées (protéines).

V. CONCLUSION

Les polyélectrolytes présentent des propriétés d'usage mises à profit dans un grand nombre d'applications. Aussi sont-ils l'objet d'une recherche très active dans les milieux académiques et industriels.

L'approche physico-chimique est aujourd'hui majoritaire car elle est la plus proche des problèmes, notamment de formulation, posés par les industriels. Elle est particulièrement active en Allemagne, au Japon et aux Etats-Unis.

De manière très simplifiée, on peut dégager deux grands thèmes de la recherche actuelle consacrée aux polyélectrolytes. Ils sont liés aux deux propriétés d'usage mentionnées ci-dessus : polymère hydrosoluble et polymère chargé. Un polyélectrolyte étant naturellement soluble dans l'eau, les chercheurs et les industriels.

Références bibliographiques

- [1] C. Onesippe, Université MONTPELLIER II, Chimie théorique, physique et analytique Thèse de doctorat, 2005.
- [2] H. Dupin, J.L Cup, M.I. Malewiak et al., PARIS : ESF éditeur 1992, p.127 - 135 .
- [3] T. Heize, T. Liebert, A. Koschelle et F.Schiller, Université Jena- New York, 2006.
- [4] L. Payet, Thèse de doctorat, Université PARIS 7 – DENIS DIDEROT, 2005.
- [5] D. Baigl, Université Paris VI, Thèse de doctorat, 2003.
- [6] M. Michel, Chimie Physique, Université LOUIS PASTEUR, Thèse de doctorat, 2005.
- [7] C. Jammes, Thèse de doctorat, Université de LIMOGES, 2007.

Chapitre III

Matériels et Méthodes



Dans ce chapitre, nous présentons les différents produits et matériaux utilisés et nous donnons un rappel bibliographique sur les principes fondamentaux des différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail.

I. PRODUITS ET MATERIAUX UTILISES

I.1. Les produits :

Les solvants et produits sont utilisés sans purification complémentaire. Ils sont conservés à température ambiante.

Toluène 99% Rectapur (Prolabo), Ethanol 95% (Prolabo), l'acide citrique monohydrate, Peroxyde d'hydrogène 20%, l'hydroxyde de sodium 98% (Techanal).

I.2. Les matériaux :

I.2.1 La cellulose :

La cellulose est un homopolymère d'unités glucose liées entre elles par des liaisons $\beta(1,4)$. Elle est la molécule organique naturelle la plus abondante sur la terre. En effet, ce polymère constitue la structure principale de nombreux végétaux avec une teneur variant de 15% à 99%.

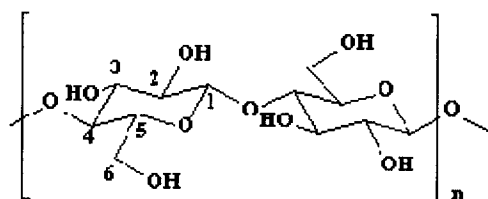


Figure III.1: Représentation de la chaîne cellulosique

Notre travail a été concerné la cellulose extraite de la paille d'orge par la voie E décrite ultérieurement.

I.2.2 L'acide citrique :

L'acide polycarboxylique utilisé dans cette étude est l'acide citrique monohydrate $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (acide 2-hydroxypropane -1,2,3- tricarboxylique). C'est un triacide carboxylique que l'on trouve naturellement dans le citron en grande quantité (il intervient pour plus de 95% dans l'acidité de ce fruit). Il est biodégradable et n'est pas toxique pour l'homme ni pour l'environnement. Cependant, il est irritant et peut provoquer des brûlures s'il entre en contact avec des muqueuses. Sa dissolution se fait en trois étapes réversibles.

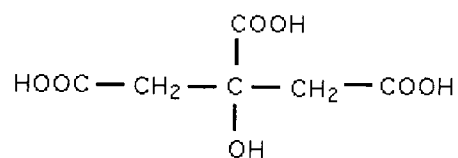


Figure III.2: La formule semi développé de l'acide citrique

Sur le tableau suivant, on trouve les principales caractéristiques de l'acide citrique.

Tableau III.1 : Principale caractéristique de l'acide citrique

Propriétés	Unités	Conditions	Valeurs	Références
Masse moléculaire	g/mol	-	192,13	[1]
Densité	-	-	1,665	
Température de fusion	°C	-	153	
Température de vaporisation	°C	-	175	
Constante de dissociation	-	18°C	pKa ₁ = 3,132 pKa ₂ = 4,76 pKa ₃ = 6,40	[1]
Solubilité dans :				Essai au laboratoire
L'eau			Soluble	
Acétone			Soluble	
Chloroforme			Insoluble	
DMF			Soluble	
DMSO		25°C	Soluble	
Ethanol			Soluble	
Hexane			Insoluble	
Toluène			Insoluble	
Xylène			Insoluble	

II. EXTRACTION DE LA CELLULOSE

L'extraction de la cellulose des coproduits agricoles et forestiers a déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études. Cette extraction est préférentiellement appelée « enrichissement en cellulose » car on n'obtient pas de la cellulose parfaitement pure mais plutôt une matière enrichie en cellulose. Les méthodes d'enrichissement peuvent être divisées en deux grandes catégories suivant la nature de la cellulose obtenue (cellulose I ou cellulose II) [2] :

- L'extraction en milieu fortement basique qui conduit à une cellulose composée de chaînes antiparallèles.
- L'extraction en milieu acide ou neutre qui conserve la structure parallèle des chaînes.

Dans cette partie, nous avons utilisé plusieurs modes opératoires pour extraire la cellulose à partir de plusieurs matière première (paille d'orge, son de maïs et farine de bois). Nous citons ici ceux qui ont donné des résultats en accord avec la littérature.

II.1.Extraction par la voie A:

Dans un ballon de 1000 ml, on a introduit 20 g de la MP et on a ajouté 300 ml de soude de concentration 2 N. Sous agitation, le mélange est porté sous reflux à 80 °C pendant 5h. Après les 5h, on a filtré sur bûchner. On a lavé par la suite avec de l'acide acétique à 20 % puis abondamment avec de l'eau distillée. Enfin, on a sèche à 50 °C jusqu'à masse constante [3].

II.2.Extraction par la voie B:

20 g de M.P sont mis en suspension dans 500 ml d'un mélange éthanol/eau (V/V) 8/2. L'ensemble est porté à reflux sous agitation pendant une heure. Le mélange est alors filtré sur bûchner. Cette extraction est répétée jusqu'à ce que le filtrat soit incolore (4 fois). Après filtration, on lave le solide avec le mélange éthanol/eau (V/V) 80/20. Le résidu est ensuite séché à température ambiante.

Le résidu est ensuite mis dans 600 ml d'un mélange dioxane/acide chlorhydrique 1M dans les proportions volumiques (V/V) 90/10 et porté à reflux à 100 °C pendant 2 heures. Le mélange est filtré puis le solide est remis en suspension dans le mélange dioxane/HCl 1M (V/V) 90/10 à 100 °C pendant 2 heures. Après filtration, le résidu est lavé abondamment avec un mélange dioxane/eau 90/10 puis séché à 50 °C jusqu'à masse constante [4].

II.3.Extraction par la voie C:

Attaque de la M.P par l'acide sulfurique 0,13 mol/l pendant une demi-heure à 100 °C, suivie d'une filtration et d'une nouvelle attaque du résidu par la potasse 0,23 mol/l toujours pendant une demi-heure à 100 °C. Le résidu est ensuite suivi d'une nouvelle attaque par la soude 2 mol/l.

Enfin le résidu est lavé avec une solution d'acide acétique à 20% puis abondamment à l'eau jusqu'à ce que le pH soit neutre. Le solide récupéré est ensuite séché à 50 °C jusqu'à masse constante [5].

II.4.Extraction par la voie D:

20 g de M.P sont mises en suspension dans 100 ml d'eau à 100 °C. L'ensemble est porté à reflux sous agitation pendant 1h et à pH= 5,5. Le mélange est alors filtré sur büchner. Après filtration, on remet le solide dans de l'oxalate d'ammonium 1mol/l à 60 °C pendant 1h ; puis on filtre. Ensuite on remet le résidu dans une solution de soude 1mol/l à 100 °C, puis une filtration, suivie d'une immersion dans la potasse 3 mol/l à 100 °C pendant 1h. Puis dans une solution de l'acide sulfurique 72 % ; et enfin, la cellulose est précipitée à partir du filtrat avec de l'eau distillée [6].

II.5.Extraction par la voie E:

20 g de M.P sont mises en suspension dans 500 ml d'un mélange toluène/éthanol (V/V) 38/62. L'ensemble est porté à reflux à 100 °C sous agitation pendant une heure. Le mélange est alors filtré sur büchner. Le résidu est ensuite traité à l'eau bouillante pendant 2h. Puis le résidu est traité par des solutions de soude de concentration croissante d'un pas de 0,5 M (0,5 M – 3 M) à 80 °C. Puis on a filtré sur büchner et on a lavé avec de l'acide acétique à 20% ensuite on a traité le résidu obtenu avec le peroxyde d'hydrogène à 4 % à 70 °C jusqu'à blanchiment (3 à 4 fois) puis on a lavé abondamment avec de l'eau distillée. Enfin, on a séché à 70 °C jusqu'à masse constante [7].

II.6.Extraction par la voie F:

Attaque de la M.P par l'acide chlorhydrique 0,5 mol/l pendant 1h à 100 °C, suivie d'une filtration et d'un lavage avec de l'eau suivie d'une nouvelle attaque du résidu par la soude 0,1 M (cette opération est répétée deux fois). On a filtré puis on a lavé avec de l'eau. Le résidu est ensuite traité par le peroxyde d'hydrogène 4V jusqu'à l'obtention d'un résidu blanc.

Ensuite, le résidu est lavé avec de l'eau distillée et traité avec de l'acide chlorhydrique 0,5 M ; enfin séché jusqu'à masse constante à 50 °C [8].

II.7.Extraction par la voie G:

20 g de M.P sont immergés dans une solution aqueuse de potasse 0,23 M. Après 1 h sous agitation à 100 °C, le résidu est filtré sur Büchner puis traité de nouveau par la soude 2M à 100 °C pendant 4h ensuite lavé avec une solution d'acide acétique à 20 %. Avant séchage, le résidu est lavé abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH soit neutre. Le solide récupéré est finalement séché à 50 °C jusqu'à masse constante [9].

II.8.Extraction par la voie H:

Attaque de la M.P par la potasse 0,23 mol/l pendant 1h à 100 °C, suivie d'une filtration et d'une nouvelle attaque par l'acide sulfurique 0,13 mol/l à 100 °C pendant 1h. Le résidu est ensuite suivie d'une nouvelle attaque par la soude 2 mol/l à 100 °C pendant 4h.

Enfin le résidu est lavé avec une solution d'acide acétique à 20% puis abondamment avec l'eau distillée jusqu'à ce que le pH soit neutre. Le solide récupéré est ensuite séché à 50 °C jusqu'à masse constante [10].

II.9.Extraction par la voie I:

On a ajouté à 200 g de la MP broyée -déjà mis dans un ballon de 1000ml-, 150ml d'eau distillée. Le ballon étant plongé dans un bain de glace, on a ajouté goutte à goutte de l'acide sulfurique à 95 % (350ml). Ensuite sous agitation, on a chauffé à 80°C au bain marie pendant 30min. Enfin, on a filtré le mélange obtenu et la pâte obtenue est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée [11].

II.10.Extraction de la cellulose à partir de la farine de bois par micro-onde :

L'échantillon est imprégné dans le liquide ionique Aliquate 336 (méthyl trioctylamine chloride) à une puissance de 850W pendant une minute. L'obtention de la cellulose se fait précipitation du mélange obtenu avec de l'eau distillé [12].

II.11.Test de rétention :

II.11.1. Préparation des échantillons:

On a traité à froid la farine du bois par l'acide sulfurique à différente concentration (10%,25%,50%,95%), les solides obtenus, après filtration, sont lavés abondamment à l'eau distillée puis séchés à 70°C jusqu'à masse constante.

Ensuite, les échantillons ont été vus par microscope binoculaire.

- Pour l'échantillon (10%) : Forme cristalline de couleur marron.
- Pour l'échantillon (25%) : Forme cristalline lamellaire de couleur marron / beige.
- Pour l'échantillon (50%) : Forme cristalline de couleur vert olive / claire.
- Pour l'échantillon (95%) : Forme cristalline incolore.

II.11.2. Test de rétention :

On a fait un test qualitatif, les solides obtenus ont été broyés à l'aide d'un broyeur magnétique, puis on les a mis en suspension dans une solution de bleu de méthylène.

Après 15 min, toutes les solutions ont conservé la couleur du témoin, à part celle traitée avec l'acide sulfurique à 10% qui est devenue incolore.

III. MODIFICATION DE LA CELLULOSE PAR ESTERIFICATION PAR L'ACIDE CITRIQUE:

On a mis à réagir dans un ballon de 500 ml, 5 g du résidu cellulosique, 5 g de l'acide citrique et 50 ml d'eau distillée. Le mélange est ensuite porté à reflux à 120 °C pendant 4h.

Après les quatre heures, on a récupéré le produit qui a été lavé par la suite avec de l'eau distillée froide puis séché à 70 °C jusqu'à masse constante.

IV. PURIFICATION DE L'ESTER PREPARE:

Il y a trois méthodes de purification des esters cellulosiques rencontrés en littérature :

- La première consiste en dissolution- précipitation ; l'ester cellulosique est dissous dans un minimum de solvant. Ensuite il est récupéré par précipitation dans le méthanol ou l'éthanol [13,114].
- La deuxième est le lavage des esters. Si la réaction se déroule en phase homogène, l'ester est tout d'abord précipité à l'eau. Le solide est lavé ensuite avec de l'eau (dans le cas d'un ester à courte chaîne) [15] ou avec un solvant organique comme le méthanol ou l'éthanol [16,17].
- La troisième est l'extraction au Soxhlet. C'est la méthode la plus couramment rencontrée. Le solvant d'extraction utilisé peut être de l'eau dans le cas d'agent acylant à courte chaîne [18]. Dans tous les cas de longueur de chaîne, on peut utiliser du méthanol [19] ou un mélange d'éthanol et d'acétone [20].

V. METHODES DE CARACTERISATIONS

V.1. Analyse thermogravimétrique :

V.1.1. Principe :

Elle consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon de masse connue en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. C'est une méthode rapide reproductible et qui nécessite seulement une dizaine de milligrammes d'échantillon par mesure.

La perte en masse peut être également mesurée en fonction du temps à température constante. L'utilisation de l'ATG dans l'application des polymères se résume à l'étude de leurs décompositions et leurs stabilités. La variation en poids est fonction de la température, une perte en poids initiale, comme indiqué sur la figure suivante, de W à W_0 , résulte généralement de la désorption des solvants et de l'eau. Sur la figure, on remarque une décomposition importante se produit à T_1 , correspond à la perte en poids ($W_0 - W_1$). Entre t_2 et T_3 , une autre phase stable qui donne une autre décomposition plus importante.

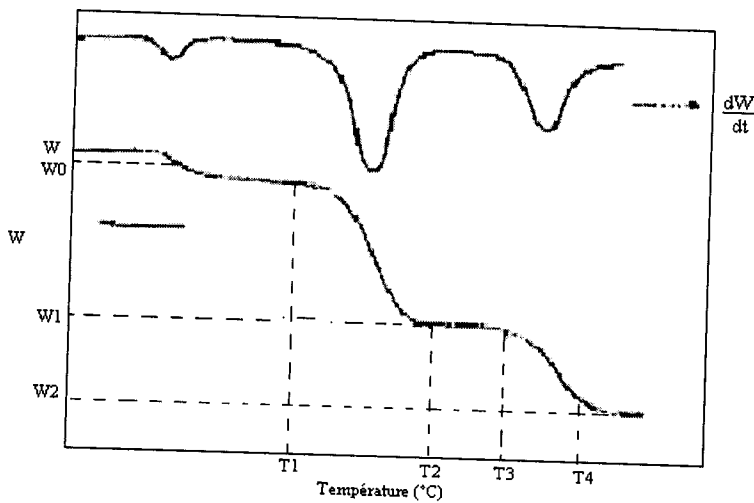


Figure III.3: Croquis d'un thermogramme typique d'ATG

Sur quelques thermogrammes, les phénomènes de décomposition sont presque identiques qu'il est difficile de choisir les températures appropriées.

Il est plus facile de le faire avec le tracé de la courbe différentielle : la vitesse du changement en poids par rapport à la température.

V.1.2. Facteurs affectant l'ATG :

L'augmentation de la vitesse de chauffage, fait varier la température apparente de décomposition. Afin d'éviter la présence des gaz vecteur qui rend les détails du processus

difficile, il est recommandé de fournir un petit flux d'un gaz inerte dans la chambre de combustion.

Le processus de décomposition en analyse thermogravimétrique dépend aussi de la structure et de taille des molécules. Les matériaux dont leurs cristallinité sont élevées, se dégradent difficilement.

En générale, la diminution de la taille des particules, fait diminuer la température au début et à la fin de la décomposition thermique.

V.2. Résonance Magnétique Nucléaire :

V.2.1. Principe et méthodes :

La spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques des noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation appelée spin nucléaire. Sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique peut prendre différentes orientations correspondant à différents niveaux d'énergie. Lorsqu'un champ alternatif est superposé au champ statique, il y a absorption d'énergie s'il y a résonance. Et il y a résonance si la fréquence appliquée correspond à la fréquence propre du noyau. Le signal (énergie absorbée en fonction de la fréquence) se traduit sous forme d'un pic. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques.

Nous avons utilisé la RMN ^1H et RMN ^{13}C pour caractériser nos produits synthétisés.

V.2.2. Appareillage utilisé :

Les spectres de la RMN proton et carbone 13, ont été réalisés par un spectromètre Bruker 400 MHz

V.3. La viscosimétrie:

V.3.1. Rappels théoriques:

L'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. Elle permet d'étudier les interactions se produisant entre les chaînes de polymère.

L'emploi intensif de cette méthode ainsi que son avantage résident dans la facilité, la rapidité de sa mise en œuvre et dans la possibilité de l'utiliser dans un très grand domaine de masses moléculaires [21].

V.3.2. Différentes expressions de la viscosité:

La viscosité d'une solution de polymère est la mesure de son aptitude à résister à l'écoulement. Cette résistance est due aux interactions intermoléculaires.

La viscosité cinématique ($\eta_{ciné}$) découle de la loi de poiseuille. Elle est donnée par la formule suivante:

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta}{\rho} = k.t$$

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta}{\rho} = k.t \quad (\text{Poise ou g/sec.cm})$$

Où: η : viscosité de la solution appelée aussi viscosité absolue ou dynamique.
 ρ : la densité de solvant.
 k : la constante du capillaire.
 t : le temps d'écoulement de la solution.

L'addition des molécules de polymère à un solvant augmente généralement sa viscosité. Pour relier cet accroissement de viscosité aux propriétés du soluté, plusieurs relations exprimant la viscosité sont définies: viscosité relative (η_{rel}), viscosité spécifique (η_{sp}), viscosité réduite (η_{red}), viscosité inhérente (η_{inh}) et viscosité intrinsèque [η].

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{sans unité})$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (\text{sans unité})$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{dl/g ou ml/g})$$

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{dl/g ou ml/g})$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (\text{dl/g ou ml/g})$$

Avec C: concentration du polymère en g/dl ou en g/ml
 η_0 : viscosité du solvant pur

La viscosité intrinsèque d'un échantillon macromoléculaire est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe de η_{red} , à une température donnée.

Le procédé graphique employé le plus souvent pour déterminer la viscosité intrinsèque $[\eta]$, consiste en une extrapolation à concentration nulle dans la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en polymère.

V.3.3. Relation entre la viscosité et la masse:

L'application la plus importante et la plus ancienne de la viscosité en chimie macromoléculaire est la détermination expérimentale des masses moléculaires des polymères.

Lorsque l'échantillon est supposé isomoléculaire, la viscosité intrinsèque est donnée par la loi de Mark – Houwink:

$$[\eta] = kM^a$$

Où K et a sont des constantes pour un couple polymère –solvant à une température donnée et a prend des valeurs comprise entre 0.5 et 1.

On déduit $\log [\eta] = \log K + a \log M$ et le tracé de la droite $\log [\eta] = f(\log M)$ permet de déduire K et a.

V.3.4. Appareillage utilisé :

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées via un viscosimètre capillaire type Ubbelohde à écoulement de poiseuille. La température est maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté à $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ (Figure.III.4).

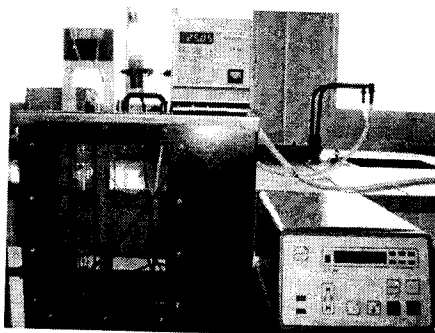


Figure III.4: Viscosimètre à capillaire utilisé type Ubbelohde

Le principe de la mesure est basé sur la détermination du temps d'écoulement d'un volume V de la solution à travers un capillaire de longueur "l" et de diamètre "a".

La figure I.3 représente le schéma d'un tube capillaire pour viscosimètre selon Ubbelohde. Ce dernier est constitué de trois parties tubulaires: Le tube avec capillaire (1) ; Le tube avec ventilation (2) et le tube de remplissage (3) qui contient un réservoir (4). Le tube

capillaire (7) avec sphère de mesure (8), les marques annulaires M_1 et M_2 imprimées sur le tube (1) définissent non seulement le débit de l'échantillon, mais aussi la pression hydrostatique moyenne h .

Le tube capillaire (7) se termine dans la partie supérieure comme calotte sphérique (6) du vase à niveau (5). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (6) l'échantillon s'écoule du tube capillaire (7) sous forme d'un film mince (niveau sphérique suspendu).

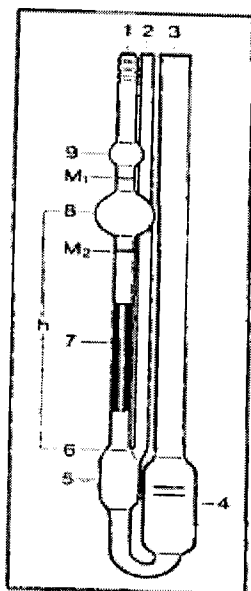


Figure III.5: Schéma d'un capillaire pour viscosimètre type Ubbelohde

V.4. La spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTRI):

V.4.1. Définition:

Il s'agit d'une méthode essentiellement qualitative, qui permet d'obtenir des informations structurales, ou pour tester la pureté d'une substance. Les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée sont responsables de bandes d'absorption caractéristiques.

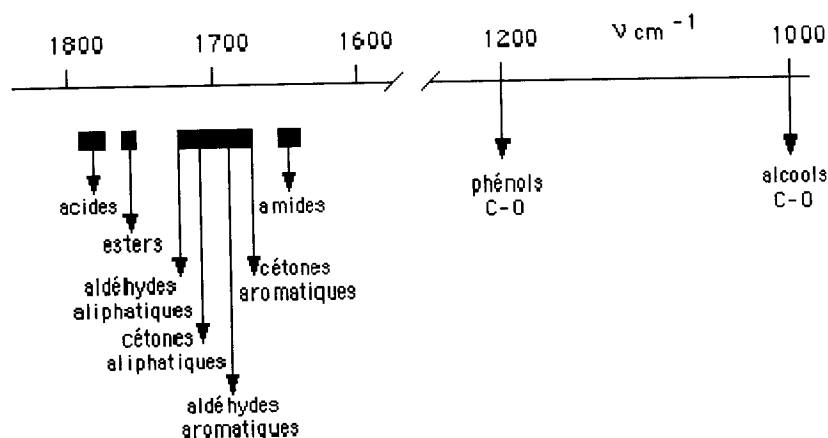


Figure III.6:Exemples de valeurs des vibrations de valence (ν C=O ou C-O) de carbonyles, carboxyles et dérivés divers [22]

Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (compris entre 10 et 1500) : la méthode est donc peu sensible mais il existe maintenant des appareils dits "à transformée de Fourier" qui permettent l'accumulation et le moyennage de spectres successifs d'un même échantillon. En augmentant le temps d'accumulation, on arrive alors à obtenir des spectres avec de très faibles quantités de substance. Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide (à l'état pur ou en solution dans des solvants "transparents" - CCl₄, CHCl₃, CS₂ ou huile de paraffine Nujol®), ou solide (pastillage dans du KBr).

V.4.2 Principes de la spectroscopie infra- rouge:

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.

Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

V.5. Le dosage potentiométrique :

V.5.1. Rappel théorique :

La présence de nombreux sites ionisables sur une même chaîne macromoléculaire exerce une influence sur la dissociation de chaque fonction. Cette action résulte à la fois des effets provoqués par les sites immédiatement voisins à la fonction considérée et également par les charges les plus éloignées. L'ionisation des polyacides et des polybases met en œuvre des phénomènes dont la mesure expérimentale est relativement aisée. L'interprétation de courbes obtenues dépend des dimensions et de la forme des polymères étudiés.

Une méthode classique pour mesurer le degré de substitution consiste en la titration du polyélectrolyte par une solution basique de concentration connue.

Lors du dosage acido-basique, l'ajout de la base permet en premier lieux, l'ionisation des groupements acides externes et quand le nombre de charge créée à l'intérieur de la chaîne atteint une valeur critique, la chaîne s'allonge [23].

Il résulte de la dissociation des acides carboxyliques en solution aqueuse, un équilibre chimique et les ions peuvent se dissocier ou se combiner.

La dissociation ionique peut être totale ou partielle et, selon le cas, les électrolytes sont dits forts ou faibles.



Figure III.7: Equilibre de dissociation d'un acide carboxylique

Lorsque la dissociation est partielle, il y a simultanément en solution des ions et des molécules. On a affaire à un équilibre de dissociation; caractérisé par sa constante d'équilibre K_a .

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

Sur le plan pratique, il est préférable d'utiliser non pas K_a pour caractériser la force d'un acide, mais plutôt pK_a .

D'où :

$$pK_a = pH - \log \frac{[RCOO^-]}{[RCOOH]}$$

La force d'un électrolyte peut être caractérisée par son coefficient de dissociation ionique α et la constante d'acidité précédente peut s'écrire comme suit :

$$pK_a = pH + \log \frac{(1 - \alpha)}{(\alpha)}$$

De la même façon, le comportement d'un polyacide de serait pas fondamentalement différent de celui d'un monoacide de concentration similaire et dans ce cas, le pK_a utilisé est un pK_a apparent :

$$pK_{a_{app}} = pH + \log \frac{(1 - \alpha)}{(\alpha)}$$

V.5.2.Appareillage :

Les titrages potentiométriques ont été effectués à l'aide d'un pH-mètre HANNA instruments type 209 en utilisant une électrode de verre combinée.



Figure III.8: pH-mètre HANNA instruments type 209

Avant chaque série de mesure, le pH-mètre est étalonné à l'aide des solutions tampons (Titrisol erck) $\text{pH} = 4,00 \pm 0,02$, $\text{pH} = 7,00 \pm 0,02$, $\text{pH} = 9,00 \pm 0,02$. L'ajout goutte à goutte de la solution titrante de soude (10^{-2}M) a été effectué à l'aide d'une burette. Les différentes solutions à titrées sont laissées sous agitation pendant 24h et les dosages sont fait à température ambiante ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$). La mesure du pH est prise à agitation constante est après stabilisation.

Références bibliographiques

- [1] E. Bouchard et E.G. Merrit, Citric acid in Encyclopaedia of chemical technology, 3rd edition, vol 6, New York, 1982.
- [2] A.C. O'Sullivan, Cellulose, 1997, 4, 173-207.
- [3] N. Joly, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [4] C.Moine, V. Gloaguen, J.M. Gloaguen, R. Granet et P. Krausz, Université de Limoges, 2003.
- [5] A.Nakamura, H. Furuta, H. Maeda, T. Takao et Y. Nagamatsu, Biosci. Biotech. Biochem., 2002, 66 (5), 1155-1158.
- [6] B.L. Ridley, M.A. O'Neill et D. Mohnen, Phytochemistry, 2001, 57 (6), 929-967.
- [7] T. Heize, T. Liebert, A. Koschelle, F. Schiller, Université Jena- New York, 2006.
- [8] A. Isogai and N Shiraishi, Wood and cellulosic chemistry, 2nd Ed, revised and expanded, chap 14, 2000, pp599-625.
- [9] C. Satgé, B. Verneuil, P. Branland, R. Granet, P. Krausz, J. Rozier et C. Petit, Carbohydr. Polym., 2002, 49, 373-376.
- [10] J.F. Thibault et M.C. Ralet, *Adv. Diet. Fibre Technol*, 2001, 2, 369-378.
- [11] C. Satgé, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2002, pp.211.
- [12] Z. Shengdong, W. Yuanxin, C. Qiming, Y. Ziniu, W. Cunwen, J. Shiwei, D. Yigang et W. Gang, 2006, 10.1039/b601395.
- [13] a) P. Wang ; B.Y. Tao, J. Appl. Polym. Sci., 1994, 52, 755-761. b) P. Wang, B.Y. Tao, J. Environmental Polym. Degrad., 1995, 3, 115-119. c) C. Gourson, R. Benhaddou, R. Granet P. Krausz, B. Verneuil, P. Branland, G. Chauvelon, J.F. Thibault et L. Saulnier, J. Appl. Polym. Sci., 1999, 74, 3040-3045.
- [14] D. Gräbner, T. Liebert et T. Heinze, Cellulose, 2002, 9, 193-201.
- [15] C.J. Malm, J.W. Hench, D.L. Kendall et G.D. Hiatt, Ind. Eng. Chem., 1951, 43, 684-688.
- [16] T.L. Vigo, N. Sachivala, Polym. Adv. Technol., 1999, 10, 311-320
- [17] W.G. Glasser, B.K. Mc. Cartney et G. Samaranyake, Biotechnol. Prog., 1994, 10, 214-219.
- [18] B. Tosh, C.N. Saikia et N.N. Dass, Carbohydr. Res., 2000, 327, 345-352.

- [19] A.M. Regiani, E. Frollini, G.A. Marson et O.A. El Seoud, Proceedings of the international symposium on natural polymers and composites, 2nd, Atibaia, Brazil, 1998, 235-239.
- [20] C. Vaca-Garcia, S. Thiebaud, ME Borredon et G Gozzelino, J. Am. Oil Chem. Soc., 1998, 75, 315-319.
- [21] G. Weill et C. Quivoron, Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaire:(chapitre 5), 1970.
- [22] S.R. Sandler, W. Karo, J. Bonesteel et E.M. Pearce, Polymers and characterization, 1998, p.99.
- [23] a) A. Katchalsky et P. Spitnik, J.polym Sci., 1947, 2. 432, b) A. Katchalsky et I. Miller, J. plum. Sci,1954, 13: 57 c) T. Alfrey, R. Fuoss et H. Morawetz, J. Am Chem Soc, 1952, 74: 438, d) E. Anufrieva, T. Brishtein, T. Nekrasova et U. Ptitsyn, J. Polym. Sci., 1968, 16: 3519.

Chapitre IV

Résultats et discussions

I. INTRODUCTION

La protection de l'environnement est devenue aujourd'hui une priorité de tous les gouvernements. Il est important de préserver les ressources naturelles, en particulier les matières fossiles et de promouvoir l'exploitation des bio-ressources renouvelables, en particulier végétales.

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant synthétisé sur terre au cours de chaque cycle photosynthétique. Son abondance naturelle est estimée à 50-100 milliards de tonnes par an [1]. En vertu de ses potentialités chimiques bien connues, la cellulose demeure, malgré l'essor considérable des polymères synthétiques, le matériau renouvelable le plus utilisé dans l'industrie [2].

Depuis le tout début du siècle dernier, alors que les connaissances sur la structure et la morphologie qui gouverneraient éventuellement la réactivité de la cellulose progressaient, sa modification chimique s'est développée malgré le peu d'informations disponibles visant le développement de nouveaux débouchés pour ce bio-ressources [3]. Avec les avancées technologiques connues ces dernières années ainsi que le développement de l'état des connaissances des différents aspects de la cellulose, les dérivés de la cellulose se sont multipliés avec une croissance considérable. Ces dérivés qui trouvent des applications dans divers domaines pharmaceutiques, agroalimentaires, papeteries, textiles ou chimiques... [4].

Parmi les réactions développées, l'estérification des fonctions alcools contenus dans les carbohydrates et en particulier dans la cellulose, a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années [5]. D'une part pour les propriétés intéressantes de ces polysaccharides estérifiés, et d'autre part pour la possibilité de poursuivre la modification sur le support polysaccharidique modifié par une vaste gamme de produits. C'est ainsi que nous avons opté, dans le but de modifier chimiquement la cellulose, pour l'estérification par un triacide. Cette partie sera consacrée à une description de la méthode de purification de la cellulose de la paille d'orge et de son estérification par l'acide citrique.

Les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les différents esters synthétisés seront également exprimées.

II. EXTRACTION ET PURIFICATION DE LA CELLULOSE A PARTIR DE LA PAILLE D'ORGE PAR LA VOIE E :

Le chapitre précédent traite plusieurs modes de purification de la cellulose à partir de trois matières premières, la farine du bois, son de maïs et la paille d'orge. Nous indiquons dans ce chapitre, le mode choisie pour réaliser cette extraction

Notre choix est fondé sur plusieurs paramètres (Aspect du résidu obtenu, Rendement d'extraction, Réactifs utilisés...).

La voie E est une méthode d'extraction de la cellulose par voie basique. Elle est décrite par la suite en détaille.

II.1. Mode opératoire :

20g de la paille d'orge sont introduits dans un ballon d'un litre dans un mélange de solvant de 500 ml toluène/éthanol (V/V) 38/62. Le mélange est porté à reflux à $T=90^{\circ}\text{C}$ sous agitation pendant une heure et filtré sur bûchner. Le résidu est ensuite traité avec 500 ml d'eau bouillante pendant 2h. Le résidu est ensuite traité par des solutions de soude (400 ml à la fois) de concentration croissante avec un pas de 0,5 M (0,5M – 3M), à 80°C .

Filtrer sur bûchner et laver avec de l'acide acétique à 20%. Traiter ensuite le résidu obtenu avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 4% à 70°C jusqu'à blanchiment total (3 à 4 fois). Laver abondamment avec de l'eau distillée et sécher le résidu obtenu à 70°C jusqu'à masse constante [6].

II.2. Résultats :

Le résidu cellulosique obtenu est homogène, il a un aspect d'un papier et une couleur blanche. Le rendement pondéral de cette extraction est égal à $R = 53\%$. Le produit obtenu sera noté: **POVE**.

III MODIFICATION DE LA CELLULOSE PAR ESTERIFICATION EN PRESENCE DE L'ACIDE CITRIQUE:

III.1 Mode opératoire :

5g du résidu cellulosique POVE, 5g d'acide citrique et 50 ml d'eau distillée sont introduits dans un ballon de 500ml. Le mélange est porté à reflux à $T=120^{\circ}\text{C}$ sous agitation pendant quatre heures. L'eau résiduelle est ensuite évaporée en enlevant le réfrigérant jusqu'à obtention d'une pommade. Son séchage à l'étuve, à 70°C jusqu'à masse constante, produit le **CAPOVE**.

III.2 Résultats:

Le produit obtenu a un aspect d'une poudre beige et brillante. Le rendement massique de l'estérification est 90,56%. Le citrate cellulosique est noté: **CAPOVE**.

III.3 Purification de l'ester préparé CAPOVE :

Introduire dans un bécher l'ester cellulosique **CAPOVE** et de l'eau froide de température égale à $T=5^{\circ}\text{C}$ (1g d'échantillon broyé dans 15ml d'eau froide). Le mélange est agité pendant 24h à température ambiante ($T=25^{\circ}\text{C}$). Ceci est répété trois fois afin d'éliminer le maximum de l'excès d'acide citrique résiduel.

Filtrer sous vide et sécher l'ester de cellulose purifié à 70°C jusqu'à masse constante.

En changeant les paramètres de la réaction d'estérification, les produits sont purifiés par un simple lavage à l'eau distillée froide.

IV. MECANISME PROPOSE POUR L'ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE AVEC DE L'ACIDE CITRIQUE:

En raison du nombre important de liaisons hydrogène, la cellulose a plus de zone cristalline que de zone amorphe. Donc pour sa modification, la cellulose doit subir un traitement préalable afin de l'activer [7].

Quand on a mélangé l'acide citrique, l'eau, le résidu cellulosique et on a chauffé, l'activation de la cellulose, a déjà commencée. Ce traitement conduit à « l'hydrocellulose » [8], une cellulose partiellement hydrolysée. Dans ce cas, l'acide va aussi permettre un gonflement des fibres de cellulose par rupture des liaisons hydrogène.

En outre, nous avons réalisé cette activation par un chauffage à des températures allant de 120°C à 180°C , pendant des durées variables dans une solution aqueuse.

Cette activation permet une pénétration plus facile de l'acide citrique, donc un meilleur contact avec les groupements hydroxyles. D'un autre côté, notre cellulose extraite renferme plus de zone amorphe que de zone cristalline ; d'ailleurs, c'est pour cette raison qu'on a préféré de réaliser cette estérification avec une cellulose extraite de la paille d'orge au lieu de

la cellulose cristalline. Ceci présente un avantage pour la réaction d'estérification et aura un effet positif sur le degré de substitution.

Les citrates de cellulose ont été obtenus par le mélange d'une solution d'acide citrique et de cellulose, à différentes températures et à différents temps de réaction.

L'obtention de ces produits, se fait par formation de l'anhydride de l'acide citrique ensuite de la réaction de celui-ci avec les hydroxyles de la cellulose. Les esters de cellulose ainsi synthétisés, sont purifiés par l'eau froide.

➤ **Mécanisme réactionnel proposé :**

- a) Formation de l'anhydride de l'acide citrique
- b) Estérification des groupements hydroxyles de la cellulose
- c) Pontage de l'ester cellulosique et modification de l'autre site restant

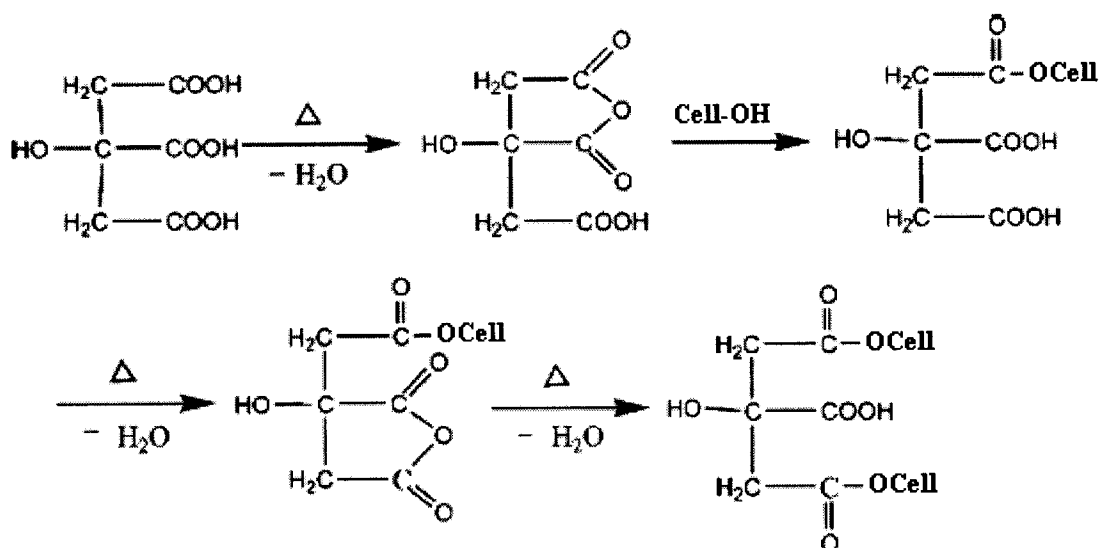


Figure IV.1: Mécanisme réactionnel proposé pour l'estérification de la cellulose de la paille d'orge par l'acide citrique [9]

V. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ESTERIFICATION DE LA CELLULOSE PAR L'ACIDE CITRIQUE:

V.1. Effet du temps sur l'estérification:

La détermination du temps idéal d'estérification qui permet à la fois, d'avoir un bon rendement et une acidité élevée des esters, été réalisé par une estimation de l'influence du temps de réaction sur l'acidité et le rendement des esters préparés dans l'intervalle de temps 5 à 20 minutes avec un pas de 5 minutes.

V.2. Effet de la température:

Dans un ballon de 500 ml, introduire 5g de la cellulose extraite **POVE**, 5g d'acide citrique et 50ml d'eau distillée. Le mélange est porté à reflux à $T=120^{\circ}\text{C}$ sous agitation pendant quatre heures. L'eau résiduelle est ensuite évaporée en enlevant le réfrigérant jusqu'à obtention d'une pommade. Laver abondamment avec de l'eau distillée et sécher l'ester de cellulose obtenu à 70°C jusqu'à masse constante.

L'ester cellulosique **CAPOVE** est ensuite laissé à réagir à des températures élevées ($120, 140, 160$ et 180°C) et à différents temps (5, 10, 15 et 20 min). De là, on a pu estimer l'influence de la température et du temps de réaction sur le degré de substitution, le rendement de réaction et l'acidité des esters obtenus.

Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau suivant :

Tableau IV.1: Effet du temps et de la température sur l'estérification de la cellulose **POVE** en présence d'acide citrique. R_e : rendement pondéral, m_i : masse initiale du **CAPOVE**, m_s : masse du produit sec

T (°C)	t (min.)	m_i (g)	m_s (g)	Re (%)	Code des produits
120	05	4	3,93	98	CAPOVE120.05
	10	4	3,91	97,75	CAPOVE120.10
	15	2,5	2,39	95,6	CAPOVE120.15
	20	2,5	2,34	93,6	CAPOVE120.20
140	05	2,5	2,43	97,20	CAPOVE140.05
	10	2,5	2,40	96	CAPOVE140.10
	15	2,5	2,30	92	CAPOVE140.15
	20	2,5	2,24	89,60	CAPOVE140.20
160	05	2,5	2,45	98	CAPOVE160.05
	10	2,5	2,35	94	CAPOVE160.10
	15	2,5	2,20	88	CAPOVE160.15
	20	2,5	2,16	86,40	CAPOVE160.20
180	05	2,5	2,23	89,20	CAPOVE180.05
	10	2,5	1,98	79,20	CAPOVE180.10
	15	2,5	1,75	70	CAPOVE180.15
	20	2,5	1,73	69,92	CAPOVE180.20

Remarque : tous les produits CAPOVE obtenus, sont broyés soigneusement à l'aide d'un mortier et purifié de la même manière décrite auparavant (avec de l'eau froide).

➤ Les résultats de la purification sont reportés sur le tableau suivant :

Le tableau IV.2. englobe les différents rendements d'estérification et de purification des différents produits obtenus **CAPOVE** à temps et températures différents.

Tableau IV.2: Rendements des lavages des esters cellulosique CAPOVE-X-Y (Y: temps et X: Température) en solution aqueuses. Re : rendement pondéral d'estérification, m_i : masse initiale, m_s : masse du produit purifié et sec, Rp : rendement pondéral de purification, V_{H_2O} : volume d'eau froide ajoutée, T_f : température de fusion.

Echantillon	m_i (g)	V_{H_2O} (ml)	m_s (g)	Re (%)	Rp (%)	T_f
CAPOVE120.05	1	15	0,46	98	46	178
CAPOVE120.10	1	15	0,5	97,75	50	-
CAPOVE120.15	1	15	0,57	95,6	57	180
CAPOVE120.20	1	15	0,61	93,6	61	-
CAPOVE140.05	1	15	0,53	97,20	53	180
CAPOVE140.10	1	15	0,52	96	52	-
CAPOVE140.15	1	15	0,58	92	58	146
CAPOVE140.20	1	15	0,54	89,60	54	176
CAPOVE160.05	1	15	0,49	98	49	194
CAPOVE160.10	1	15	0,28	94	56	-
CAPOVE160.15	1	15	0,55	88	55	194
CAPOVE160.20	1	15	-	86,40	-	-
CAPOVE180.05	1	15	0,66	89,20	66	162
CAPOVE180.10	1	15	0,68	79,20	68	171
CAPOVE180.15	1	15	0,81	70	81	176
CAPOVE180.20	1	15	0,54	69,92	54	-
CAPOVE	10	150	0,492	90,65	49,2	194
POVE	-	-	-	53	-	250

VI. HYDROLYSE BASIQUE DU CITRATE DE CELLULOSE:

VI.1. Mode opératoire :

Dans un bécher de 600ml, dissoudre 7g de CAPOVE dans 140 ml de NaOH 2M et 350ml d'H₂O. Laisser réagir sous agitation pendant 24h à température ambiante (T= 25°C).

Filtrer sur bûchner pour récupérer le résidu et l'ester anionique est récupéré par précipitation de la partie soluble en ajoutant l'éthanol à 95% goutte à goutte.

Sécher à l'étuve à 70°C jusqu'à masse constante l'ester anionique obtenu CAPOVENa.

VI.2. Résultats:

L'ester anionique obtenu par hydrolyse sera noté: **CAPOVENa**. Il est sous forme d'une poudre marron et il un aspect des grains de sable brillants.

Le tableau suivant résume les résultats d'hydrolyse basique de l'ester cellulosique.

Tableau IV.3: Hydrolyse basique du citrate cellulosique **CAPOVE**. R_r : rendement pondéral du résidu, m_i : masse du résidu, m_p : masse de l'ester anionique **CAPOVENa**, R_p : rendement pondéral d'hydrolyse basique.

Réactifs	m_r (g)	m_p (g)	R_r (%)	R_p (%)	Aspect du produit CAPOVENa
CAPOVE + NaOH (2M) + H ₂ O	3,36	2,29	48	32,72	Poudre de couleur marron contenant des grains brillants. Produit obtenu noté : CAPOVENa

VII. PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES:

Une expérience simple pour mettre en évidence l'effet de la modification chimique sur les propriétés physicochimiques de la cellulose. Consiste à disperser cette dernière non modifiée et modifiée dans différent solvant.

Ces tests donnent de façon qualitative une indication sur l'affinité des substrats à l'eau distillée et aux solvants (tous les tests sont réalisés à température ambiante $T = 25^\circ\text{C}$).

VII.1 Premier test de solubilité :

1g de chaque ester de cellulose CAPOVE-X-Y est mis dans un tube à essaie. Sous agitation, ajouter à chaque tube 4 à 10 ml de solvant. Les résultats sont reportés sur le tableau suivant :

Tableau IV.4: Solubilité des différents esters cellulosique CAPOVE-X-Y (Y: temps et X: Température) obtenus dans différents solvants. G : gonflement / I : insoluble

Solvant	Eau	DMF	Chloroforme	Ethanol	Méthanol	Hexane
Solubilité	G	G	I	I	I	I

VII.2. Deuxième test de solubilité :

1g de l'ester anionique CAPOVENa est introduit dans un tube à essaie. Sous agitation, ajouter 4 de solvant. Le tableau suivant englobe les résultats de ce test de solubilité.

Tableau IV.5: Solubilité de l'ester anionique CAPOVENaI dans différents solvants. I : insoluble / S : soluble / SL : solubilité limitée

Eau	DMF	Chloroforme	Ethanol	Méthanol	Hexane
S	I	I	SL	SL	I

VIII. CARACTERISATION DES ESTERS DE CELLULOSE OBTENUS:

Nous avons utilisé pour la caractérisation de nos produits, les techniques d'analyse suivantes :

- l'analyse thermogravimétrique (ATG),
- la spectroscopie Infra- Rouge (IR)
- la spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C ,
- la viscosimétrie et
- la potentiométrie.
-

VIII.1. L'analyse thermogravimétrique :

Elle consiste à mesurer la perte en masse d'un échantillon de masse connue en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. C'est une méthode rapide reproductible et qui nécessite seulement une dizaine de milligrammes d'échantillon par mesure.

Remarques :

- Les produits dont on a fait l'analyse ATG sont ceux obtenus après 15 minutes à 120°C, 140°C, 160°C et 180°C.
- Cellref : C'est la cellulose de référence et celle obtenue par un traitement acide à partir de la paille de riz [10].

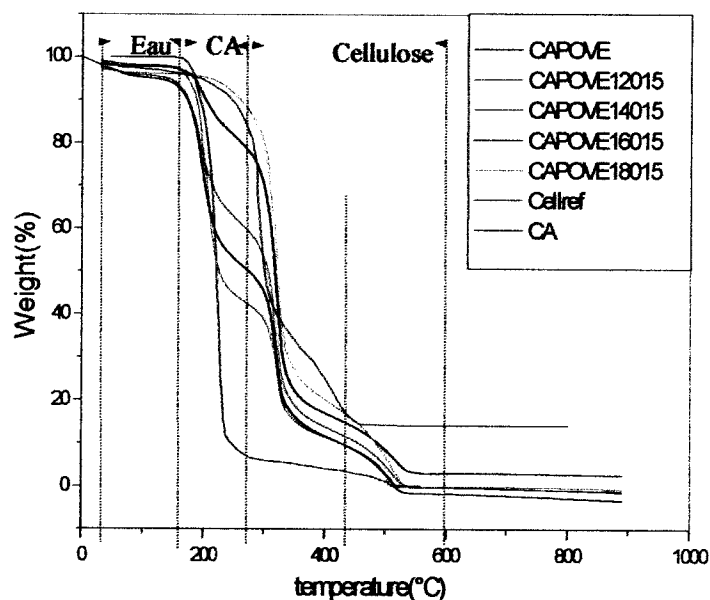


Figure IV.2: Les thermogrammes des citrates cellulosiques obtenus CAPOVE-X-Y (Y: temps et X : Température) et des produits de référence (CA et la cellulose extraite de la paille de riz).

La figure (IV.2) présente les thermogrammes des esters de celluloses préparés à température différente, de l'acide citrique et de la cellulose extraite de la paille de riz par un traitement acide.

L'ensemble des intervalles de températures de dégradation des échantillons est regroupé sur le tableau (IV.6).

Tableau IV.6 : Attribution des différents paliers des thermogrammes résultants de la décomposition thermique des échantillons. R_e : rendement pondéral de l'effet de la température sur l'estérification de la cellulose **POVE** en présence d'acide citrique

Intervalles de température (°C)	Produits	Re (%)	Pertes de masse (%)	Attributions
[31 - 182]	Cellref		4	Déshydratation [11,12, 13,14]
	CA		2	
	CAPOVE	95,65	1	
	CAPOVE12015	95,6	2	
	CAPOVE14015	92	2	
	CAPOVE16015	88	2	
	CAPOVE18015	70	1	
[182 - 271]	Cellref		12	Dégradation de l'acide citrique [11,15] et compétition entre la fusion des régions cristalline et la dégradation des substituants [16]
	CA		92	
	CAPOVE	95,65	18	
	CAPOVE12015	95,6	53	
	CAPOVE14015	92	36	
	CAPOVE16015	88	47	
	CAPOVE18015	70	7	
[271 - 430]	Cellref		66	Première dégradation de la Cellulose [13, 17, 18]
	CA		5	
	CAPOVE	95,65	63	
	CAPOVE12015	95,6	32	
	CAPOVE14015	92	47	
	CAPOVE160015	88	38	
	CAPOVE18015	70	69	
[430 - 600]	Cellref		4	Deuxième dégradation de la Cellulose, (pyrolyse) dépolymérisation par rupture des liaisons β (1→4) [10, 13]
	CA		3	
	CAPOVE	95,65	12	
	CAPOVE12015	95,6	10	
	CAPOVE14015	92	14	
	CAPOVE16015	88	9	
	CAPOVE18015	70	19	

VIII.1.1 Comparaison entre les différents thermogrammes des produits :

En comparant les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique des différents esters obtenus **CAPOVE-X-Y**, le thermogramme de l'analyse thermogravimétrique de l'acide citrique et celui de la cellulose tiré de la littérature (extraite par une voie acide de la paille de riz), nous pouvons en déduire qu'il y a eu estérification de la cellulose.

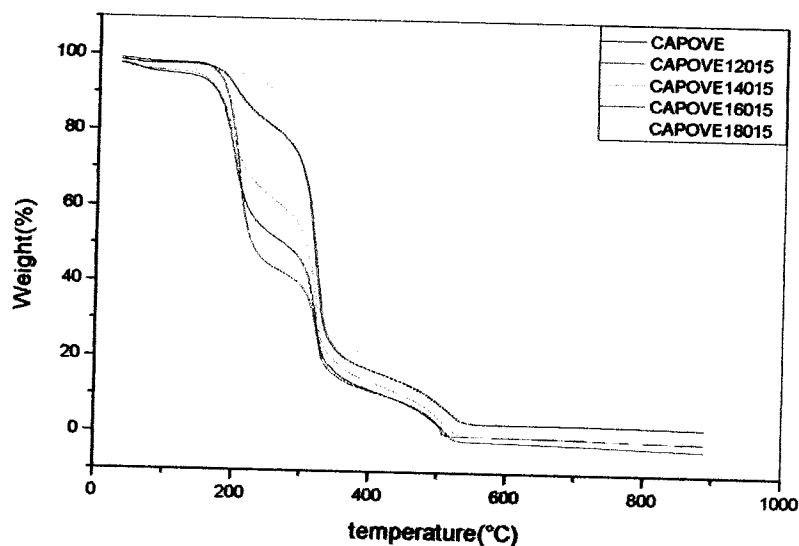


Figure IV.3: Thermogramme d'ATG des citrates de cellulose CAPOVE-X-Y (Y: temps et X : température)

La figure (IV.3) englobe les différents thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique des esters obtenus **CAPOVE-X-Y**.

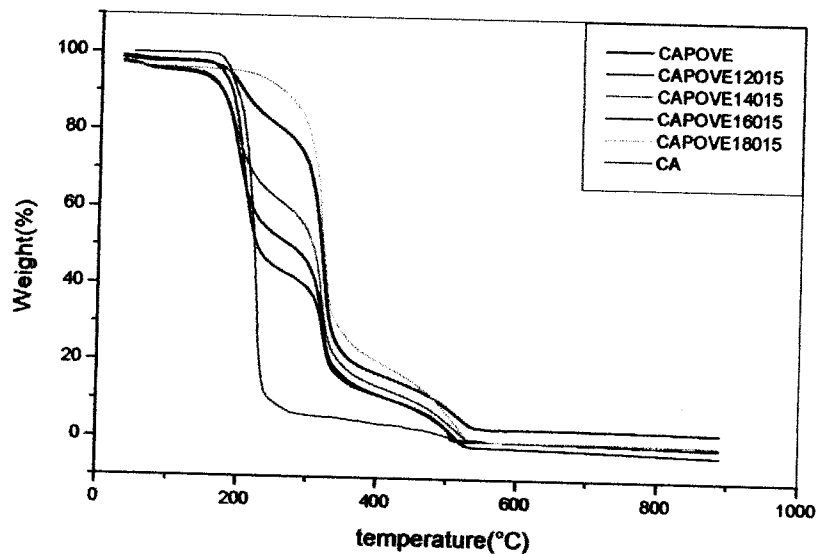


Figure IV.4: Thermogrammes d'ATG des citrates de cellulose CAPOVE-X-Y (Y: temps et X : température) et de l'acide citrique

La figure (IV.4) unie les différents thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique des esters obtenus CAPOVE-X-Y et de l'acide citrique.

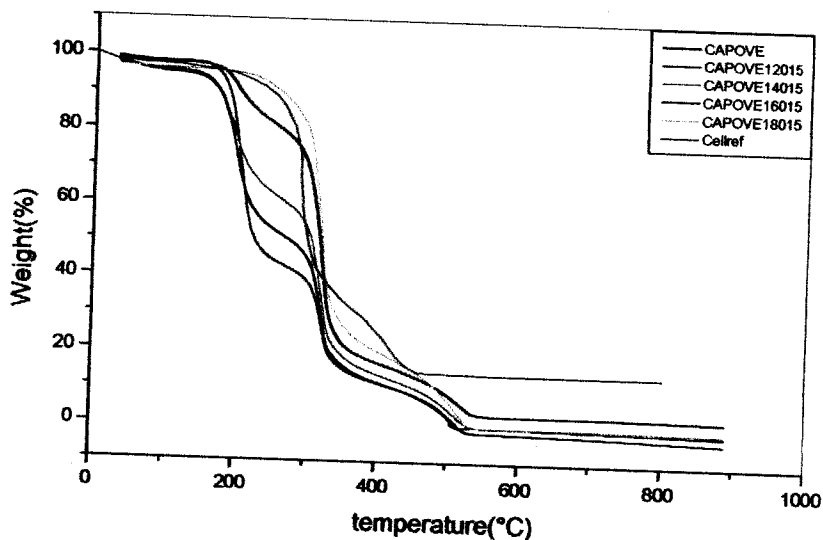


Figure IV.5: Thermogrammes d'ATG des citrates de cellulose CAPOVE-X-Y (Y: temps et X : température) et de la cellulose de référence

La figure (IV.5) présente les courbes gravimétriques des différents esters synthétisés après 15minute à différentes températures CAPOVE-X-15 et de la cellulose de référence.

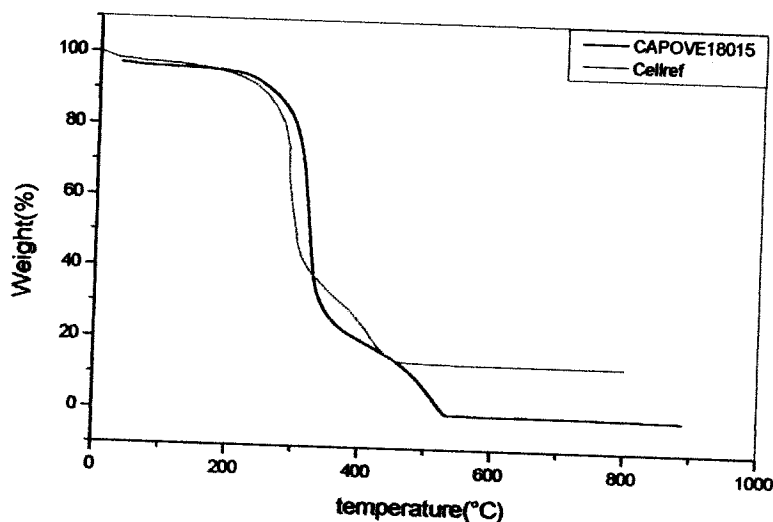


Figure IV.6: Thermogramme d'ATG des citrates de cellulose CAPOVE18015 et de la cellulose de référence

La figure (IV.6) présente les courbes gravimétriques de l'ester synthétisé à 180°C après 15 minutes et de la cellulose de référence.

La stabilité thermique de ces esters a été étudiée dans l'intervalle de température 31-900°C.

Ces produits sont synthétisés par une estérification de la cellulose (extraite de la paille d'orge) par l'acide citrique.

Après une juxtaposition entre les quatre produits **CAPOVE**, **CAPOVE12015**, **CAPOVE14015** et **CAPOVE16015**, nous constatons que les thermogrammes des citrates de cellulose sont similaires sauf pour la courbe thermogravimétrique du produit **CAPOVE18015** (voir figure IV.6).

Pour les différents esters, la première perte de masse correspond en générale au départ des molécules d'eau absorbée, de toluène et d'éthanol à partir de 180°C. Cette perte ne dépasse pas 5% en poids.

A partir de 180°C, commence la perte de masse brutale pour les esters étudiés. On peut déduire que la stabilité thermique est dépendante du degré de substitution. Par ailleurs, il a été montré que cette perte de masse est causée par une compétition entre la fusion des régions cristallines et la dégradation des substituant [16], c'est-à-dire rupture de la liaison C- O qui relie le support (qui est la cellulose) et le greffent (l'acide citrique) ; cet étape est suivie par une dégradation de l'acide citrique [11, 15, 19].

Dans la littérature, la plus grande perte de poids de l'acide citrique apparaît à 160°C. Ce décalage peut être expliqué par la polarité des groupes citrates qui augmentent les interactions intramoléculaires d'où l'augmentation de la rigidité des chaînes d'où élévation de la température de dégradation [11,15].

On note que le pourcentage de poids perdu entre 182 et 271°C, correspond à la quantité de l'acide citrique contenu dans chaque ester [19].

Yan et Yang [31] ont montré qu'au voisinage de 300°C, l'étape de dégradation de la cellulose commence ; vérifier aussi par El- sakhwy [10] pour la cellulose extraite de la paille de riz (par un traitement acide) [10, 13, 17].

Ce qui concerne notre cellulose extraite modifiée, la première dégradation est apparue vers les petites valeurs de température à 182°C – 271°C; nommée aussi, la première pyrolyse de la cellulose.

Par définition, la pyrolyse est une décomposition thermique irréversible d'un matériau sous la seule action de chaleur en absence d'oxygène.

Il a été montré que la stabilité thermique de la cellulose modifiée dépend principalement de sa cristallinité [21]. Donc le changement de la température de

décomposition, peut être expliqué par l'augmentation des régions amorphes qui sont dégradées par le traitement thermique plus rapidement que les parties cristallines de la cellulose [11].

La dégradation du squelette principale de la cellulose ou deuxième pyrolyse, commence à 430 jusqu'à 600°C qui est expliqué par Replin [13] par une dépolymérisation. Cette dernière, se réalise par rupture des liaisons glucosidiques β (1-4) qui sont les plus fragiles par rapport aux liaisons (C-C).

Précédemment, on a signalé que la perte de masse entre 182°C et 271°C, correspond à la quantité de l'acide citrique contenu dans chaque matériau formé.

Nous avons constaté avec ces matériaux, que la quantité de l'acide citrique fixé est influencée par la température de la réaction.

En effet, quand on augmente la température au dessus de 120°C, on a une meilleure estérification ; tandis que les hautes températures favorisent la réaction d'estérification en augmentant le degré de substitution de cellulose, mais il est à noter que les températures très élevées causent une pyrolyse et un jaunissement de la cellulose et de ses dérivées [11].

Les comparaisons faite entre les esters **CAPOVE** (sans effet de temps et de température), **CAPOVE12015**, **CAPOVE14015**, **CAPOVE16015** et **CAPOVE18015** montrent que le premier contient 18% de l'acide citrique, le second 53%, le troisième 36% le quatrième 47% et le dernier 7%.

On constate qu'à 70°C, le **CAPOVE** renferme seulement 18% de l'acide citrique. Cela peut être expliqué par l'activation partielle de l'acide citrique qui est déjà intercalé entre les chaînes cellulosiques après estérification et séchage.

Après traitement, en augmentant la température à 120°C, on a une activation de la cellulose par effet d'une déshydratation et par la suite rupture des liaisons hydrogènes qui facilite la pénétration de l'acide citrique ; et voilà un contacte avec les sites hydroxyles [22].

À 140°C, le faible pourcentage de l'acide citrique, il est due à la formation des micros domaines (la polarité des groupes citrates donne naissance à de nouvelles liaisons inter chaînes).

À 160°C commence la fusion de l'acide citrique, mais en revanche ça permet l'activation d'autre site de modification sur la chaîne cellulosique, donc une augmentation du pourcentage de l'acide citrique.

La figure IV.6 représente les thermogrammes de la cellulose de référence et se l'ester obtenu à 180°C après un temps de réaction égale à 15minutes **CAPOVE18015**.

On remarque que le matériau **CAPOVE18015** ne contient presque pas de l'acide citrique (un faible pourcentage) ; pour la simple raison que l'acide citrique à des températures élevées pendant de longues durées, peut être décarboxylé ou déshydraté avant de réagir avec la cellulose [19].

VIII.2. Caractérisation par dosage potentiométrique :

Le dosage potentiométrique des esters cellulosiques consiste à neutraliser les fonctions acides fixées sur l'unité anhydroglucopyranose.

VIII.2.1. Préparation des échantillons pour dosage potentiométrique:

Dans un bêcher de 100ml, introduire 0,1 g de **CAPOVE** et 25 ml d'eau distillée.

Laisser le mélange sous agitation pendant 24h à température ambiante ($T= 25^{\circ}\text{C}$) et ensuite le doser avec une solution de soude 10^{-2} M.

Le même mode opératoire est utilisé pour doser tous les esters cellulosiques préparés **CAPOVE-X-Y**.

VIII.2.2 Courbes de dosage potentiométrique des esters préparés à différent temps et à différent temps :

La quantité de l'acide fixé est estimée par dosage potentiométrique en traçant la courbe du pH en fonction du volume de la soude utilisé (10^{-2}M) ($\text{pH} = f(V)$); dont on peut déduire le degré de substitution (DS). Les dosages sont effectués par un pH- mètre HANNA instruments type 209. Tous les dosages sont effectués dans les mêmes conditions expérimentales.

Les résultats des dosages des esters préparés à 120°C et à des temps différents sont portés sur le tableau suivant.

Tableau IV.7: Dosage potentiométrique des citrates cellulosiques à différents temps et à $T=120^{\circ}\text{C}$ **CAPOVE120-Y**(Y: temps)par la soude 10^{-2}M . m_{CA} : masse de l'acide citrique, m_{POVE} : masse de la cellulose extraite **POVE**, V_e : volume équivalent

Echantillon	m_{CA} (g)	m_{POVE} (g)	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (min)	V_e (ml)
CAPOVE1205	5	5	120	05	6,66
CAPOVE12010	5	5	120	10	7,41
CAPOVE12015	5	5	120	15	11
CAPOVE1220	5	5	120	20	10,5

On a représenté graphiquement sur la figure IV.7 les variations du pH en fonction du volume de solution basique ajoutée au cours de la neutralisation de la solution des esters préparés en phase aqueuse par une solution de soude (NaOH) 10^{-2} M.

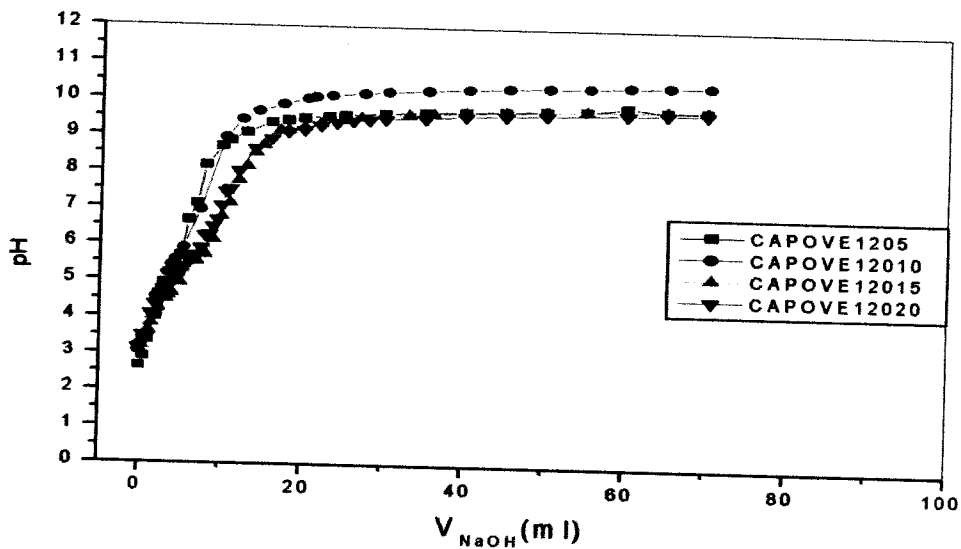


Figure IV.7: Variation du pH des esters à différents temps CAPOVE120-Y (Y: temps) en fonction du volume de NaOH 10^{-2} M ajouté, à T = 120°C

Les courbes de dosages des esters préparés à 120°C à différents temps ont l'allure d'une neutralisation d'un acide par une base. Comme on le remarque, les pH de départ des produits sont acides et la détection de leur point d'équivalence est atteinte plus rapidement. Les volumes de neutralisation varient de 6,66 à 11ml.

Les résultats des dosages des esters préparés à 140°C et à des temps différents sont portés sur le tableau suivant.

Tableau IV.8: Dosage potentiométrique des citrates cellulosiques à T =140°C et à différents temps CAPOVE140-Y (Y: temps) par la soude 10^{-2} M. m_{CA} : masse de l'acide citrique, m_{POVE} : masse de la cellulose extraite POVE, V_e : volume équivalent

Echantillon	m_{CA} (g)	m_{POVE} (g)	T (°C)	t (min)	V_e (ml)
CAPOVE1405	5	5	140	05	13
CAPOVE14010	5	5	140	10	17,5
CAPOVE14015	5	5	140	15	12,5
CAPOVE14020	5	5	140	20	31

La figure IV.8 représente les courbes de neutralisations des esters préparés à 140°C à différents temps avec une solution de NaOH 10⁻² M.

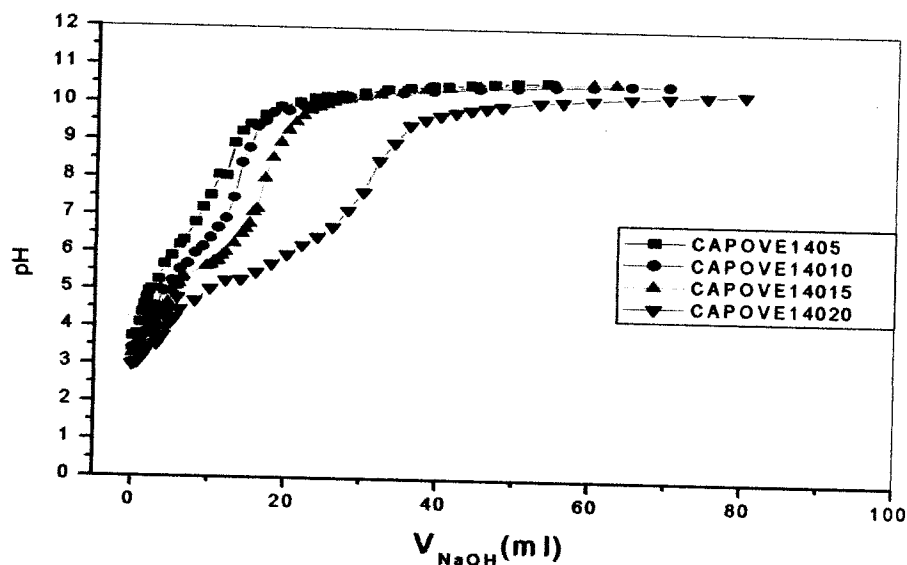


Figure IV.8: Variation du pH des esters à différents temps CAPOVE140-Y (Y: temps) en fonction du volume de NaOH 10⁻²M ajouté, à T = 140°C

L'allure générale de ces courbes est similaire à celle d'un dosage d'un acide par une base. La détermination du point d'équivalent est plus facile et les volumes de neutralisations varient de 12,5 à 31ml.

Le tableau IV.9 présente les résultats des dosages des esters préparés à 160°C et à des temps différents avec une solution de soude 10⁻² M.

Tableau IV.9: Dosage potentiométrique des citrates cellulosiques à T = 160°C et à différents temps CAPOVE160-Y (Y: temps) par la soude 10⁻²M. m_{CA}: masse de l'acide citrique, m_{POVE}: masse de la cellulose extraite POVE, V_e: volume équivalent

Echantillon	m _{CA} (g)	m _{POVE} (g)	T (°C)	t (min)	V _e (ml)
CAPOVE1605	5	5	160	05	10,9
CAPOVE16010	5	5	160	10	17
CAPOVE16015	5	5	160	15	19
CAPOVE1620	5	5	160	20	32

La figure IV.9 présente la variation du pH des esters préparés à 160°C à des temps de réaction différents en fonction du volume de la soude 10⁻² M ajouté.

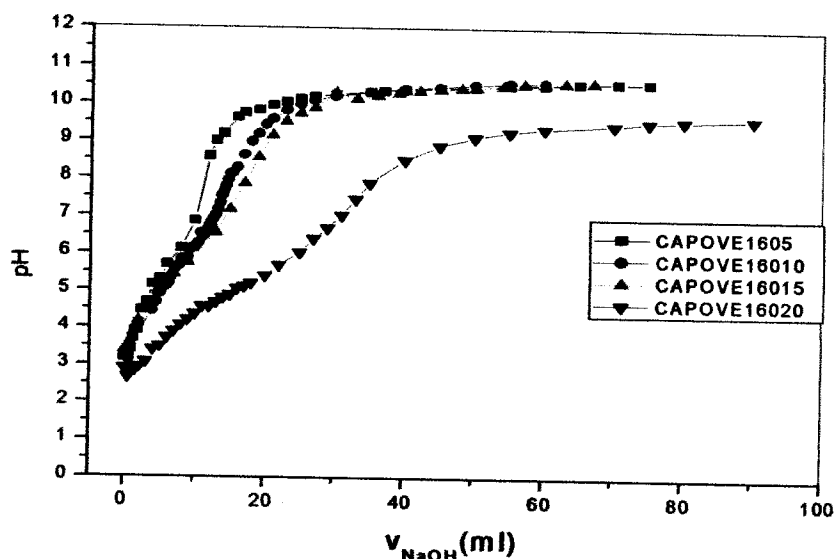


Figure IV.9: Variation du pH des esters à différents temps CAPOVE160-Y (Y: temps) en fonction du volume de NaOH 10⁻²M ajouté, à T = 160°C

Le point d'équivalence pour les esters préparés à 160°C est rapidement obtenu et les volumes de neutralisation varient avec le temps de 10,5 à 32ml.

Tableau IV.10: Dosage potentiométrique des citrates cellulosiques à différents temps et à T =180°C CAPOVE180-Y(Y: temps)par la soude 10⁻²M. m_{CA}: masse de l'acide citrique, m_{POVE}: masse de la cellulose extraite POVE, V_e: volume équivalent

Echantillon	m _{CA} (g)	m _{POVE} (g)	T (°C)	t (min)	V _e (ml)
CAPOVE1805	5	5	180	05	5.2
CAPOVE18010	5	5	180	10	1,5
CAPOVE18015	5	5	180	15	-
CAPOVE18020	5	5	180	20	-

La figure IV.10 présente la variation du pH des esters préparés à 180°C à des temps de réaction différents en fonction du volume de la soude 10⁻² M ajouté.

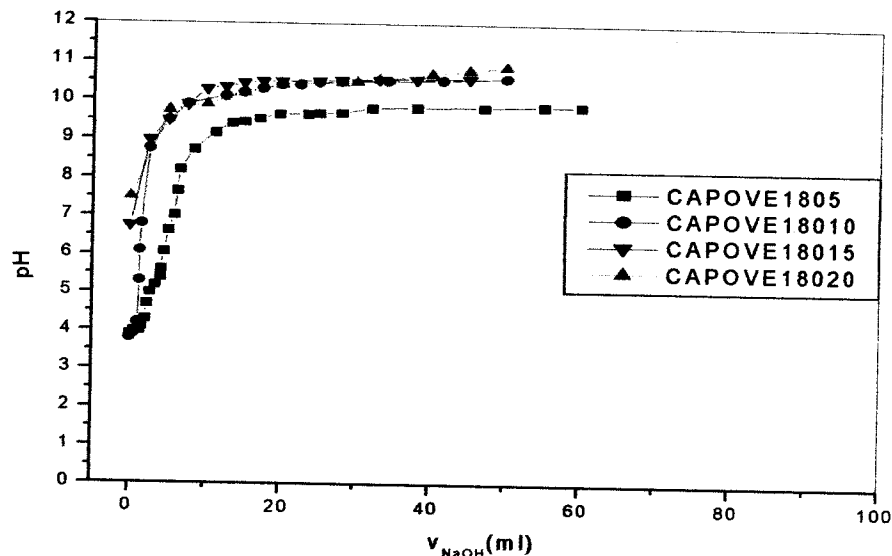


Figure IV.10: Variation du pH des esters à différents temps CAPOVE180-Y (Y: temps) en fonction du volume de NaOH $10^{-2}M$ ajouté, à $T = 180^{\circ}C$

Les courbes des ces esters cellulosique après 15 et 20 minutes de réaction (CAPOVE18015 et CAPOVE18020), ne présentent pas l'allure d'un dosage acido-basique. Ce phénomène est dû à la décarboxylation ou à l'hydrolyse de l'acide citrique résiduel [19]. En effet le dosage des esters cellulosique à 5 et 10 minutes de réaction CAPOVE1805 et CAPOVE18010 présente le comportement d'un dosage acido-basique.

VIII.3. CARACTERISATION PAR LE CALCUL DU DEGRE DE SUBSTITUTION:

VIII.3.1. Calcul du degré de substitution :

Le degré de substitution (DS) de la cellulose peut être calculé selon les trois différentes hypothèses suivantes:

- **Première hypothèse:**

Soit le nombre des fonctions acides fixées par motif anhydroglucose égale à 1.

On aura la masse de l'unité de répétition est égale à: $m_0 = 162 + 174 DS$

Tout en sachant que la masse molaire d'une unité glucose vau: 162 g/mole et la masse de la partie d'acide fixée est égale à 174g/mole.

Soit la capacité Q, le nombre d'équivalent des OH^- nécessaire pour neutraliser un gramme de l'ester cellulosique.

Donc:

$$Q = \frac{2DS}{m_0} \quad \text{et} \quad DS = \frac{162Q}{2-174Q} \quad (\text{I})$$

○ **Deuxième hypothèse:**

On suppose maintenant qu'un acide réagit avec deux unités anhydroglucose, la masse de l'unité répétitive sera égale à: $2m_0 = 324 + 156DS$; et le degré de substitution sera égale à:

$$DS = \frac{324Q}{1-156Q} \quad (\text{II})$$

○ **Troisième hypothèse:**

L'acide forme un pont entre deux groupes hydroxyles sur la même unité anhydroglucose.

$$DS = \frac{162Q}{1-156Q} \quad (\text{III})$$

Pour calculer le degré de substitution de la cellulose, on utilise la première hypothèse, ce qui revient à dire, substitution d'un groupe hydroxyle de la cellulose par une fonction acide (un acide par motif de cellulose). Donc, le degré de substitution des citrates de cellulose sera calculé en utilisant la formule (I) de DS.

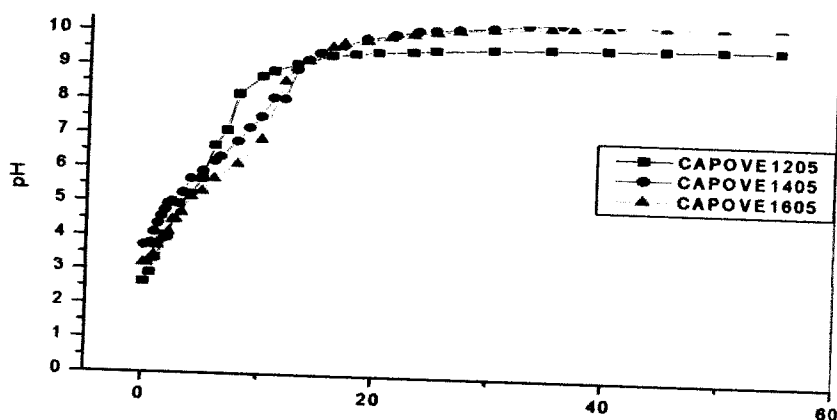
VIII.3.2. Estimation du temps et de la température de la réaction:

Dans le but d'estimer le temps et la température idéals pour obtenir un produit à un bon rendement et un degré de substitution élevé, nous avons étudiés l'influence du temps et de la température sur ces deux derniers.

Nous présentons les résultats sur le tableau suivant:

Tableau IV.11: Dosage potentiométrique des esters cellulosiques CAPOVE-X-Y (X : Température, Y : temps). $R = m_{CA}/m_{POVE}$: quantité relative : CA/POVE, R_m : rendement pondéral, V_e : volume équivalent, n_{COOH} : nombre des groupes acides fixés, DS : degré de substitution.

Ester	T (°C)	t (min)	R (m_{CA}/m_{POVE})	R_m (%)	V_e (ml)	n_{COOH} (mole/g)	DS
CAPOVE1205	120	5	1	98	6,66	0,0027	0,056
CAPOVE12010	120	10	1	97,75	7,41	0,003	0,064
CAPOVE12015	120	15	1	95,6	11	0,0044	0,098
CAPOVE12020	120	20	1	93,6	10,5	0,0042	0,094
CAPOVE1405	140	5	1	97,2	13	0,0052	0,12
CAPOVE14010	140	10	1	96	17,5	0,007	0,167
CAPOVE14015	140	15	1	92	12,5	0,005	0,113
CAPOVE14020	140	20	1	89,6	31	0,0124	0,344
CAPOVE1605	160	5	1	98	10,9	0,004	0,097
CAPOVE16010	160	10	1	94	17	0,0068	0,161
CAPOVE16015	160	15	1	88	19	0,0076	0,180
CAPOVE16020	160	20	1	86,4	32	0,013	0,360
CAPOVE1805	180	5	1		05,2	0,002	0,045
CAPOVE18010	180	10	1	79,20	01.5	0.0006	0.013



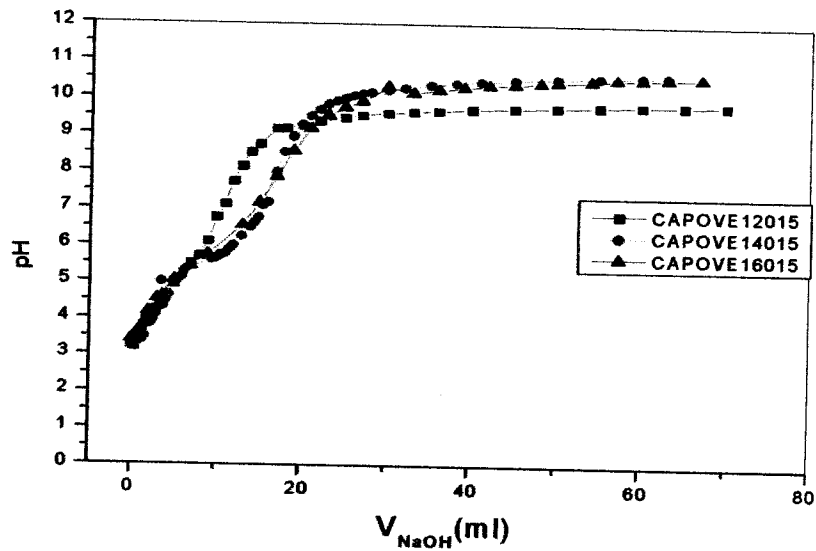


Figure IV.13: Variation du pH des esters obtenus après 15min à différentes températures CAPOVE-X-15 (X : Température) en fonction du volume de NaOH 10⁻²M ajouté.

La figure IV.13 présente la variation du pH des esters préparés à différentes températures après 15min en fonction du volume de soude 10⁻² M ajouté.

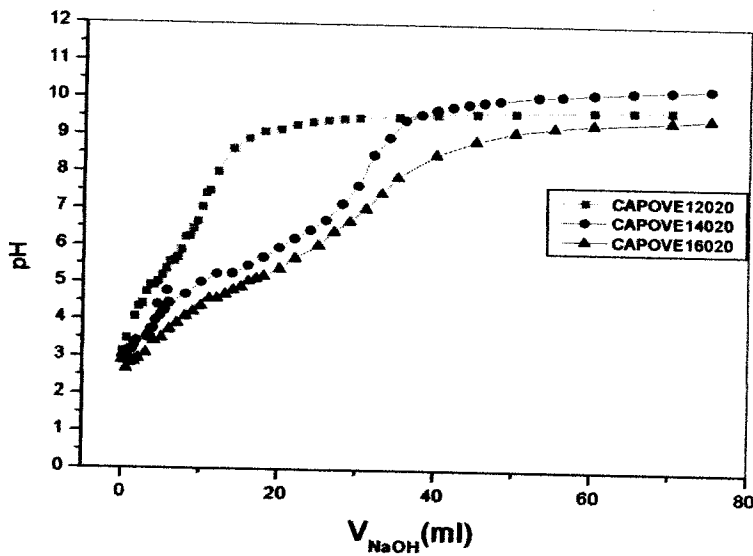


Figure IV.14: Variation du pH des esters obtenus après 20min à différentes températures CAPOVE-X-20 (X : Température) en fonction du volume de NaOH 10⁻²M ajouté.

La figure IV.14 présente la variation du pH des esters préparés à différentes températures après 20min en fonction du volume de soude 10^{-2} M ajouté.

Les deux figures (IV.15 et IV.16) illustrent la variation du degré de substitution en fonction de la température et du temps respectivement.

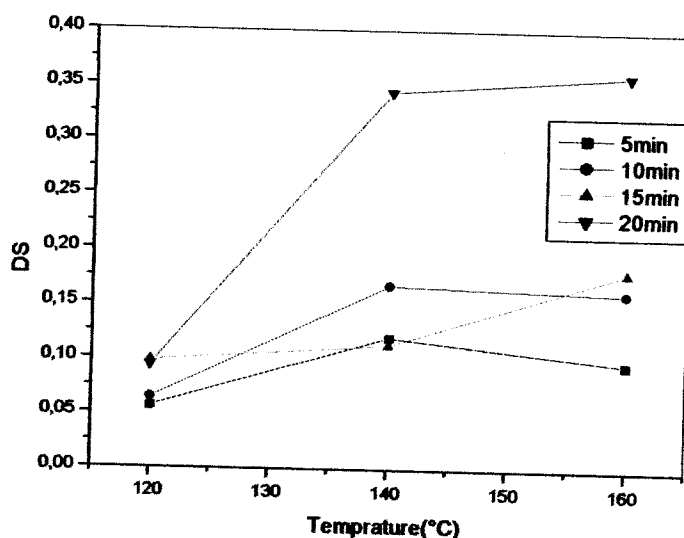


Figure IV.15: Variation du degré de substitution des citrates cellulose en fonction de la température de réaction

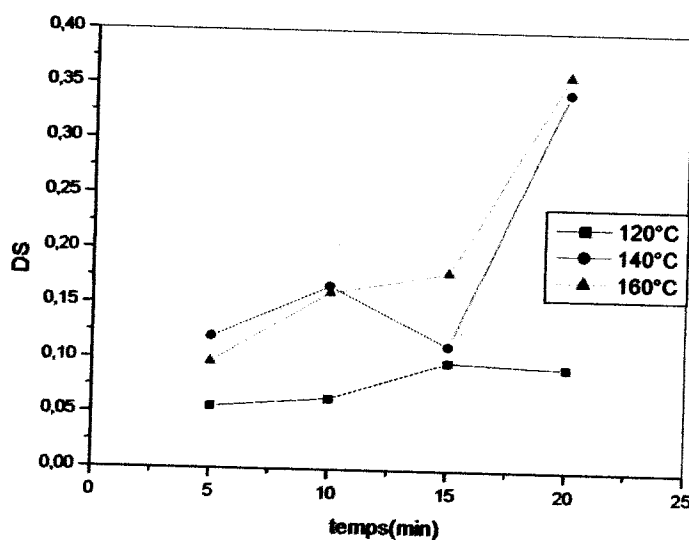


Figure IV.16: Variation du degré de substitution des citrates cellulose en fonction du temps de réaction

Lorsque la température varie de 120°C à 160°C , on observe une augmentation du degré de substitutions de 0,056 à 0,097. Ceci peut être expliqué par le changement de la température. L'élévation de la température provoque une augmentation de la mobilité des

molécules d'acide citrique et les groupements hydroxyles de la chaîne de cellulose qui favorise, par la suite, plus de contact entre ces deux derniers, donc la formation des citrates cellulosiques.

L'allure des courbes représentant la variation du degré de substitution en fonction du temps, sont similaires aux courbes représentant la variation du degré de substitution en fonction de la température. Quand le temps de contact augmente, on aura plus de possibilité de fixation des sites acides sur les motifs de la cellulose, d'où l'augmentation du degré de substitution d'une valeur de 0,0056 à 0,098 pour une $T = 120^{\circ}\text{C}$, de 0,12 à 0,344 pour la température $T = 140^{\circ}\text{C}$ et de 0,097 à 0,36 pour une température $T = 160^{\circ}\text{C}$.

On en déduit, que le temps optimal de la réaction est de 20 minutes et la température optimale est de 160°C .

VIII.4. Etude viscosimétrique:

L'introduction des groupements chargés sur le squelette de la cellulose par une modification chimique, conduit à une modification considérable de ses propriétés en solution toute en lui conférant le comportement d'un polyélectrolyte.

En premier lieu, nous allons présenter la variation de la viscosité réduite des citrates de cellulose déjà préparés, en fonction de la concentration à 25°C pour vérifier leur comportement et le comparer à celui de la cellulose utilisée pour l'estérification.

Les produits préparés à 120, 140, 160 et 180°C après 15 minutes, sont utilisés pour faire cette étude.

VIII.4.1. Préparation des solutions:

Dans un bêcher de 100 ml, dissoudre 0,1 g de chaque produit (CAPOVE12015, 14015, 16015, 18015, CAPOVE et POVE) dans un mélange de solvant de 25ml soude/eau (V/V) 14/35. Nous portons le tout sous agitation magnétique pendant 24 heures à 25°C .

Après les 24 heures, filtrer et récupérer la partie liquide. La solution obtenue est la solution mère.

Diverses concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère en utilisant des pipettes, des fioles jaugées ainsi que des éprouvettes avec le mélange soude 2M/eau. Les faibles concentrations nécessitent la préparation d'autres solutions mères de faible concentration pour minimiser les incertitudes.

VIII.4.2 Préparation des solutions salées:

Le chlorure de sodium NaCl et un sel soluble dans l'eau. Nous préparons une solution salée NaCl de concentration 4 M. Cette concentration a été choisie afin de minimiser le volume de sel ajouté dans le cas des solutions en présence du sel. Ce petit volume ainsi ajouté minimise l'incertitude sur le volume (Nous prenons 0,5 ml du sel dans 20 ml de solution pour avoir une concentration en sel égale à 0,1 M).

Les pesées des produits sont effectuées à l'aide d'une balance analytique et l'eau utilisée est l'eau bi distillée.

VIII.4.3. Comportement du citrate de cellulose obtenue:

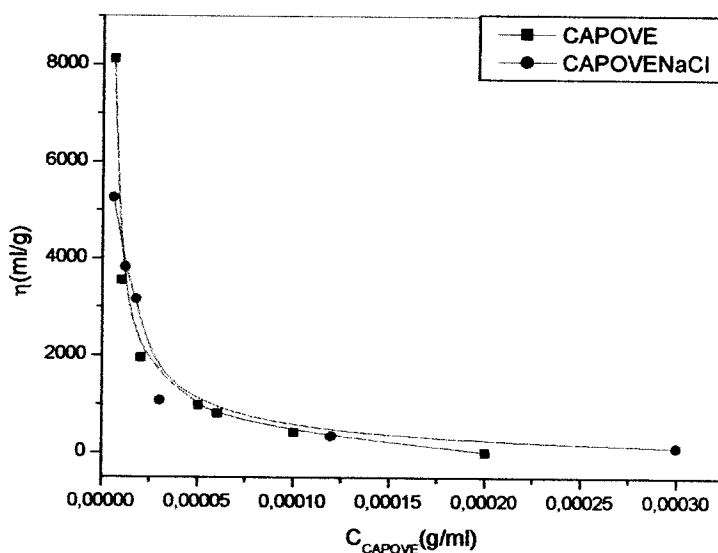


Figure IV.17: Variation de la viscosité réduite de CAPOVE en fonction de sa concentration en absence et en présence de NaCl (0,1M).

La figure IV.17 représente la variation de la viscosité réduite de l'ester préparé CAPOVE en fonction de sa concentration en absence et en présence de sel (NaCl 0,1M).

Dans le domaine de concentration étudié, la viscosité réduite avec l'augmentation de la concentration du polymère. De ce fait, l'ester obtenu CAPOVE est un polyélectrolyte.

VIII.4.4. Détermination de la masse de la cellulose extraite:

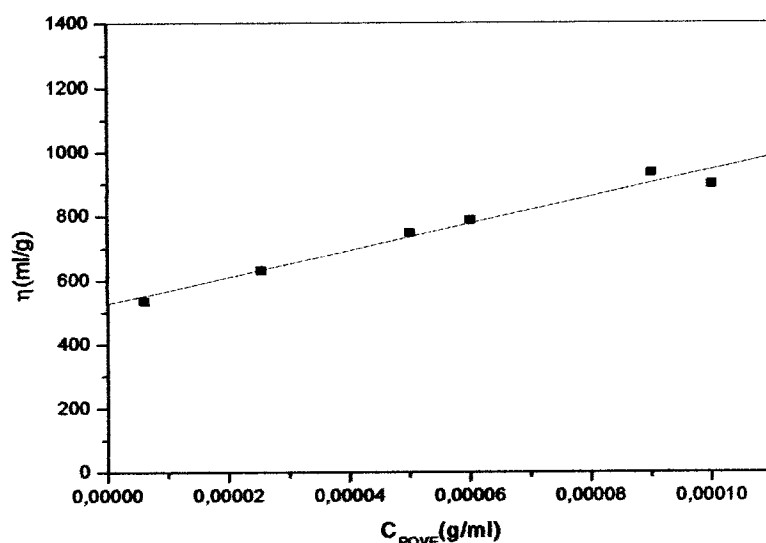


Figure IV.18: Variation de la viscosité réduite de POVE en fonction de sa concentration.

La figure IV.18 illustre la variation de la viscosité réduite de la cellulose extraite de la paille d'orge en fonction de sa concentration.

Après extrapolation à l'origine des viscosités réduite à une concentration nulle, on tire $[\eta]$ la viscosité intrinsèque, $[\eta] = 538$ (ml/g).

Cette valeur est utilisée pour calculer la masse de notre matériau en utilisant de cette équation: $[\eta] = K.M^a$.

d'où: $M = ([\eta] / K)^{1/a}$

Avec: $K (x 10^2) = 0,43$ (ml/g) et $a = 1$ [23].

Nous obtenons une masse viscosimétrique de l'ordre de 125116,3 g/mole.

$DP = M / M'$, où M' est la masse d'une unité anhydroglucose qui est égale à 162g/mole.

Donc $DP = \underline{772,32}$ (appartient à l'intervalle des degrés de polymérisation de la cellulose compris [750 - 26500]) [24].

VIII.4.5. Effet poly électrolyte:

Les poly électrolytes ont un comportement viscosimétrique particulier en milieu aqueux et leur viscosité augmente avec la dilution contrairement aux polymères neutres.

En effet l'ionisation du poly électrolyte dans les solutions aqueuses provoque une extension des macromolécules dont les effets sont considérables.

Ce phénomène est dû au changement de l'environnement moléculaire sous l'effet de la dilution qui est provoqué par la proximité des charges de même signe sur le squelette moléculaire. Chaque macromolécule s'entoure de molécules de solvant et on peut considérer que les ions compensateurs se répartissent dans un plus grand volume de sorte que la neutralisation des charges du pliions est diminuée et les répulsions électrostatiques intramoléculaires sont augmentées.

D'autre part, l'ajout d'un électrolyte simple peut modifier totalement les dimensions macromoléculaires du poly électrolyte.

VIII.4.6. Viscosité des esters préparés à différentes températures:

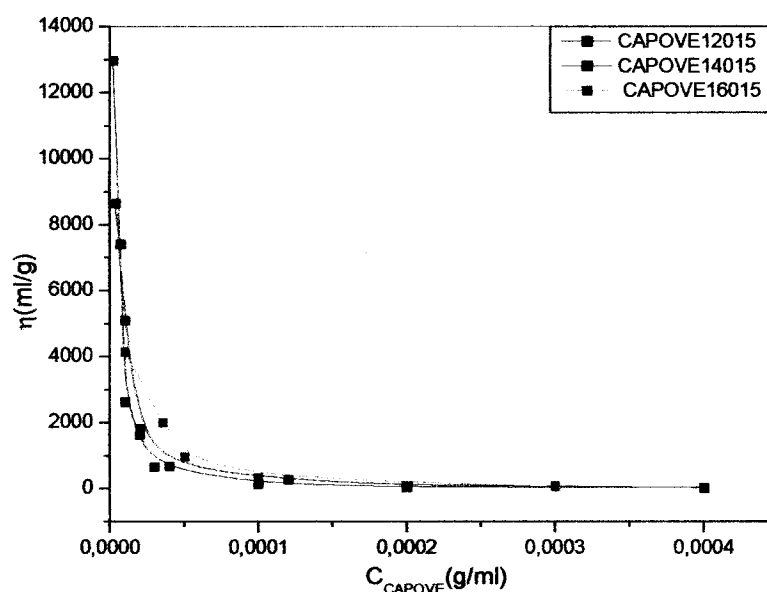


Figure IV .19: Variation de la viscosité réduite des esters CAPOVE à températures différentes après 15min en fonction de la concentration.

La figure (IV.19) présente la variation de la viscosité réduite des esters préparés à des températures différentes après 15min en fonction de la concentration en absence de sel.

Dans le domaine de concentration étudié, les citrates cellulosiques préparés à température différente CAPOVE12015, CAPOVE14015 et CAPOVE16015, ont un comportement d'un polyélectrolyte.

Nous avons fait une comparaison entre la viscosité réduite de ces esters cellulosiques pour vérifier l'influence de la température sur leurs viscosité.

On remarque une diminution de la viscosité des produits avec l'augmentation de température et ça est du à la dégradation des grandes chaînes quand on augmente la température.

VIII.4.7. Comportement des produits sans et avec sel:

Dans le domaine de concentration étudié, ces polymères synthésés montrent un caractère d'un polyélectrolyte typique (voir figure IV.20, 21, 22 et 23).

En effet, leur viscosité réduite augmente pour des faibles concentrations puis reste constante.

a) Comportement du produit CAPOVE12015:

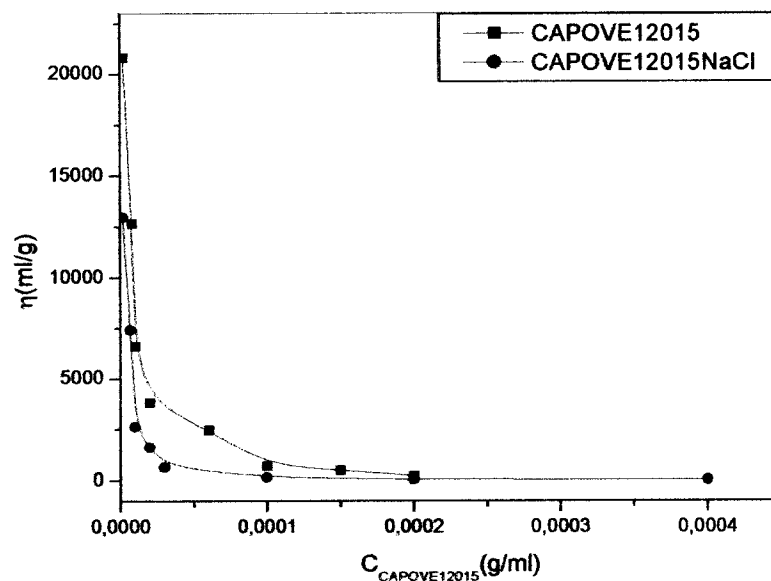


Figure IV.20: Variation de la viscosité réduite de CAPOVE12015 en fonction de sa concentration en absence et en présence de NaCl (0,1M).

La figure IV.20 représente la variation de la viscosité réduite de l'ester CAPOVE12015 en fonction de sa concentration en absence et en présence de sel.

Ce produit montre aussi un caractère d'un polyélectrolyte. Sa viscosité réduite reste constante à une certaine valeur, pour augmenter de la même manière en diluant la solution.

b) Comportement du produit CAPOVE14015:

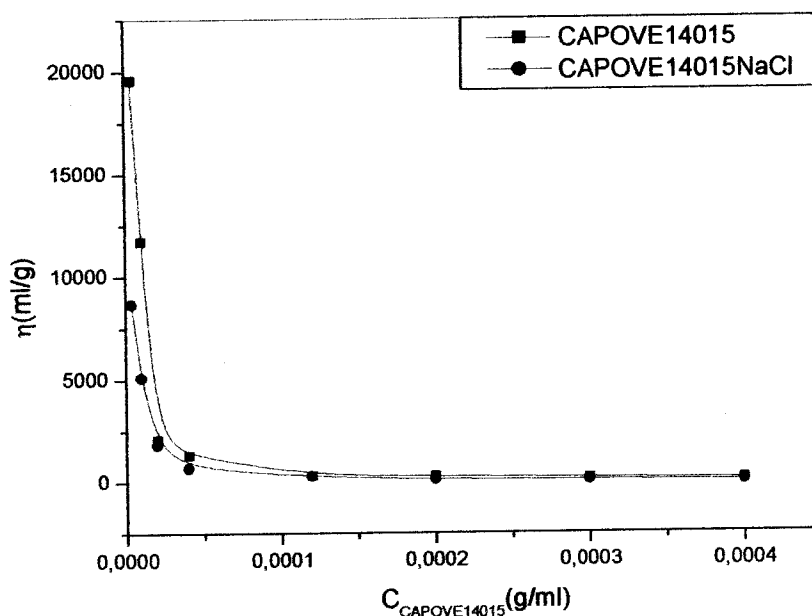


Figure IV.21: Variation de la viscosité réduite de CAPOVE14015 en fonction de sa concentration en absence et en présence de NaCl (0,1M).

La figure IV.21 décrit la variation de la viscosité réduite de l'ester CAPOVE14015 en fonction de sa concentration en absence et en présence de sel.

Ce produit montre aussi un caractère polyélectrolyte typique. Sa viscosité réduite reste constante à une certaine valeur, pour augmenter de la même manière en diluant la solution.

c) Comportement du produit CAPOVE16015:

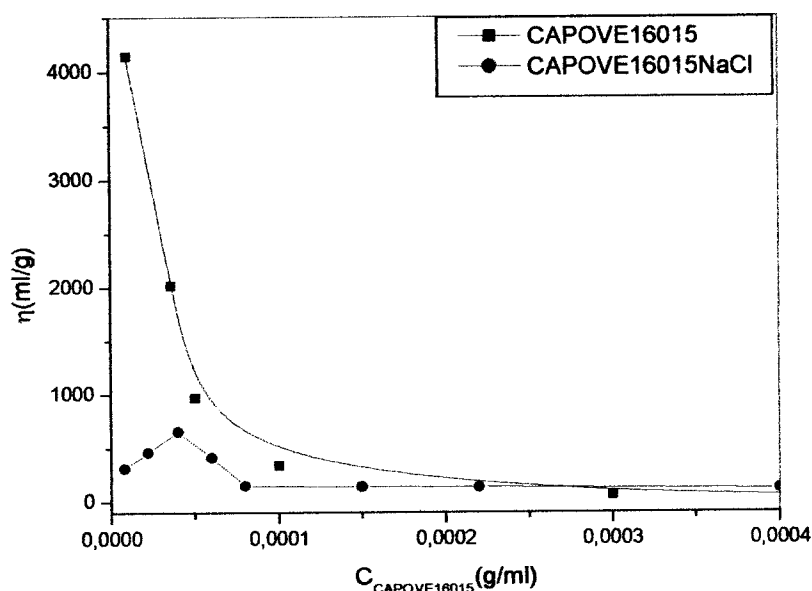


Figure IV.22: Variation de la viscosité réduite de CAPOVE16015 en fonction de sa concentration en absence et en présence de NaCl (0,1M).

La figure IV.22 illustre la variation de la viscosité réduite de l'ester CAPOVE16015 en fonction de sa concentration en absence et en présence de sel.

La viscosité réduite reste constante à une certaine valeur, pour augmenter de la même manière en diluant la solution. On peut conclure que ce produit a aussi un caractère d'un polyélectrolyte.

d) Comportement du produit CAPOVE18015:

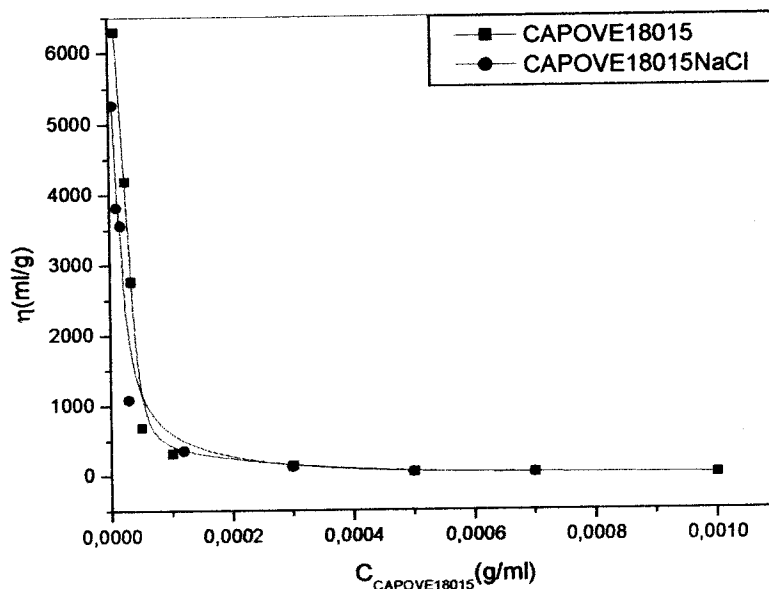


Figure IV .23: Variation de la viscosité réduite de CAPOVE18015 en fonction de sa concentration en absence et en présence de NaCl (0,1M).

La figure IV.23 représente la variation de la viscosité réduite de l'ester CAPOVE18015 en fonction de sa concentration en absence et en présence de sel.

Ce produit montre aussi un caractère d'un polyélectrolyte. Sa viscosité réduite reste constante à une certaine valeur, pour augmenter de la même manière en diluant la solution.

VIII.5. Caractérisation par spectroscopie infra- rouge:

En raison de la présence des groupes fonctionnels dans la structure des esters préparés, nous avons utilisé une infra- rouge à transformation de fourrier pour les caractériser.

Les spectres IR sont réalisés sur une grande gamme de fréquence entre 500 et 4000 cm^{-1} . Elles ont été réalisées au centre de mesure du laboratoire COSNA, enregistrés sur un appareil Mttson Genesis II. FTIR, piloté par ordinateur. Les échantillons sont déposés sur pastille de KBr et les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

La figure VI.24 montre les spectres IR de la cellulose purifiée (extraite de la paille de riz) et de la cellulose modifiée avec l'acide citrique par estérification tiré de la littérature [25].

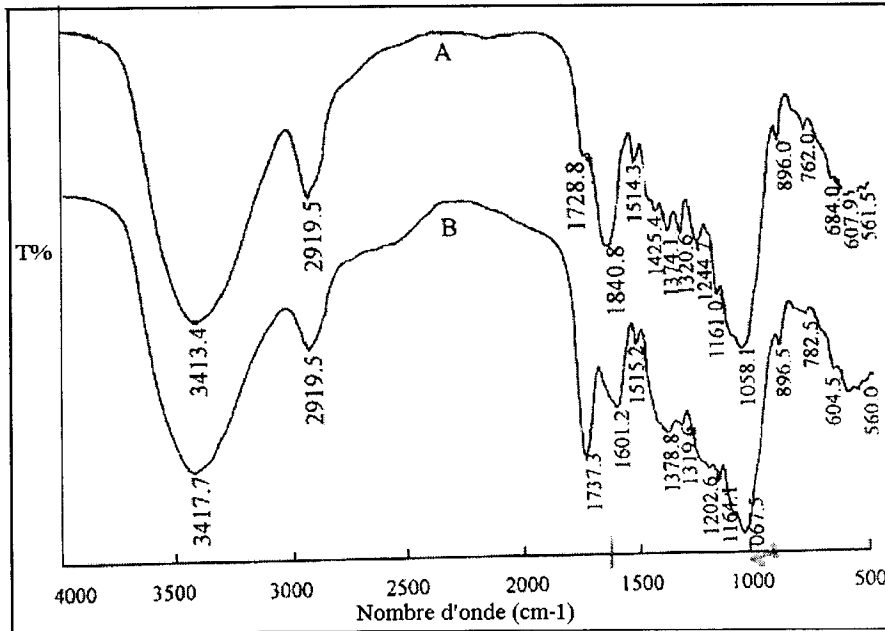


Figure IV.24: Spectre IR théorique de la cellulose extraite (de la paille de riz (A) et modifiée (B)

La figure VI.25 montre les spectres IR de la cellulose purifiée (extraite de la paille d'orge) et de la cellulose modifiée avec l'acide citrique par estérification à 120°C, 140°C et 160 °C à un temps égale à 15 minutes. (Voir annexe).

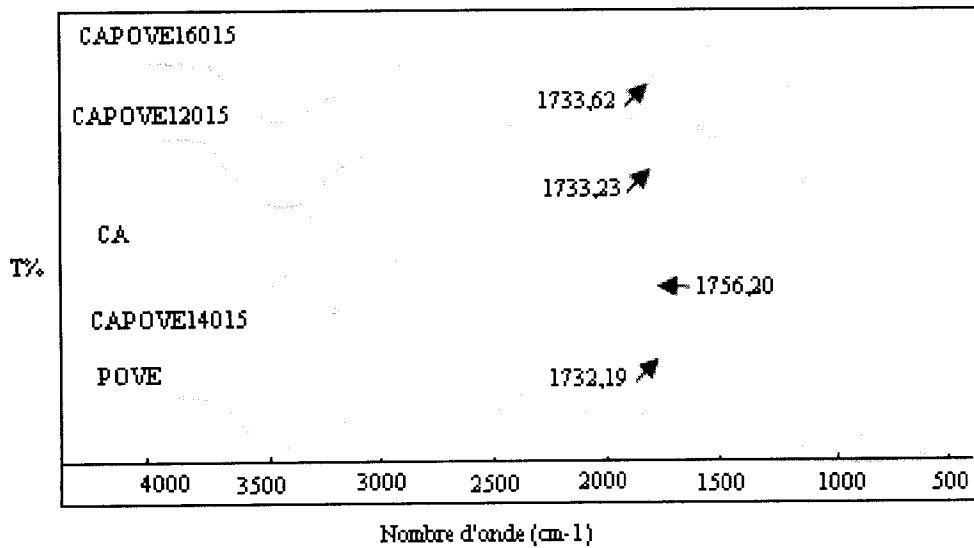


Figure IV.25: Spectre IR de la cellulose extraite (de la paille d'orge), l'acide citrique et des esters préparés

VIII.5.1. Attribution des bandes de vibrations:

a) Esters préparés (CAPOVE12015, CAPOVE14015 et CAPOVE16015) et de la cellulose extraite (POVE):

Les résultats de la spectroscopie infra-rouge des esters préparés et de la cellulose extraite sont regroupés dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12: Attribution des différentes bandes de vibration de la cellulose extraite POVE et des esters préparés CAPOVE-X-15 (X: Température) [25,26, 27, 28, 29, 30,31]

Fréquence: ν (cm^{-1})	Attribution	Nature
Au-dessous de 600	Vibration du squelette polysaccharidique	
663,5- 665,88	C-O-H or plan de la cellulose	déformation
897,68- 898,90	Liaison β glucosidique des unités glucoses et du C anomérique (C ₁ -H)	déformation
1034,14- 1034,49	C-O symétrique d'un alcool primaire	élongation
1057,34- 1059,15	Liaison C-O symétrique d'un alcool primaire	élongation
1109,12- 1110,81	O-H associé(intermolécule de cellulose)	déformation
1161,55- 1163,62	Liaison C-O-C antisymétrique	élongation
1319,17- 1320,01	-CH ₂ du squelette d'un polysaccharide	Déformation
1335,12	Liaison C-H des groupes CH ₂	déformation
1374,50- 1383,63	-OH dans le plan	déformation
1435,44- 1412,11	Liaison C-H	déformation
1505,40- 1505,73	C-C d'un polysaccharide	
1643,79- 1647,64	H-O-H vibration de l'eau adsorbée et des C=O conjugué	déformation
1732,12- 1733,62	C=O non conjugué d'un ester	élongation
2901,54- 2904,31	C-H et CH ₂ d'un polysaccharide, OH d'un acide carboxylique	élongation
3036,79- 3169,43	Liaison C-H proche (liée) à des groupes carbonyles (C=O)	
3397,88- 3402,37	-OH conjugué avec les C=O, liaison hydrogène OH...H	élongation
3739,96, 3740,81	OH libre	élongation

L'estérification est prouvée par l'apparition d'une bande vers 1733 cm^{-1} , caractéristique des vibrations de valences des carbonyles des fonctions esters; ainsi que la diminution du signal à 3544 cm^{-1} due à la disparition progressive des fonctions hydroxyles au profit des fonctions ester.



Si on compare les empreintes des différents esters et de la cellulose extraite, plusieurs différences apparaissent.

On observe l'apparition du signal à 2037 cm^{-1} sur le spectre IR des esters préparés, caractéristique des liaisons C-H liées aux groupes carbonyles (C=O).

On note aussi une augmentation de l'intensité de la bande due à la vibration de la fonction carbonyle des esters. L'ester préparé à 160°C pendant 156 min a une bande plus intense que celui préparé à 120°C , 15 min et 140°C 15 minutes.

Enfin, la présence des traces d'humidité dans la cellulose extraite est confirmée par l'apparition d'une bande de vibration de déformation située entre $1617,46$ et 1638 cm^{-1} sur le spectre IR de cette dernière caractéristique des liaisons hydrogènes d'eau.

b) Ester préparé (CAPOVE16015), la cellulose extraite (POVE) et les esters anioniques (CAPOVENaI et II):

La figure VI.26 montre les spectres IR de la cellulose purifiée (extraite de la paille d'orge) et de la cellulose modifiée avec l'acide citrique par estérification à 160°C après 15 minutes et des esters anioniques. (Voir annexe).

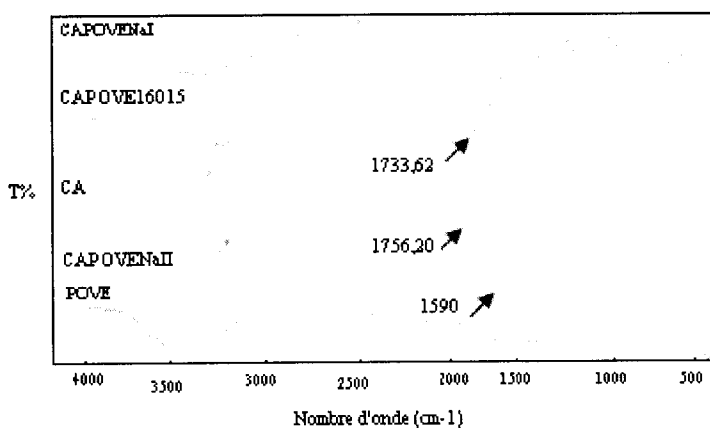


Figure IV.26: Spectre IR de l'ester préparé CAPOVE16015, l'acide citrique, l'ester anioniques CAPOVENaI, CAPOVENaII et de la cellulose extraite POVE

Si on compare les empreintes des différents esters et de la cellulose extraite, plusieurs différences apparaissent.

On observe l'apparition du signal à 2037 cm^{-1} sur le spectre IR des esters préparés, caractéristique des liaisons C-H liées aux groupes carbonyles (C=O).

On note aussi une augmentation de l'intensité de la bande due à la vibration de la fonction carbonyle des esters. L'ester préparé à 160°C pendant 156 min sa bande est plus intense que celui préparé à 120°C , 15 min et 140°C 15 minutes.

Enfin, la présence des traces d'humidité dans la cellulose extraite est confirmée par l'apparition d'une bande de vibration de déformation située entre $1617,46$ et 1638 cm^{-1} sur le spectre IR de cette dernière caractéristique des liaisons hydrogènes d'eau.

b) Ester préparé (CAPOVE16015), la cellulose extraite (POVE) et les esters anioniques (CAPOVENaI et II):

La figure VI.26 montre les spectres IR de la cellulose purifiée (extraite de la paille d'orge) et de la cellulose modifiée avec l'acide citrique par estérification à 160°C après 15 minutes et des esters anioniques. (Voir annexe).

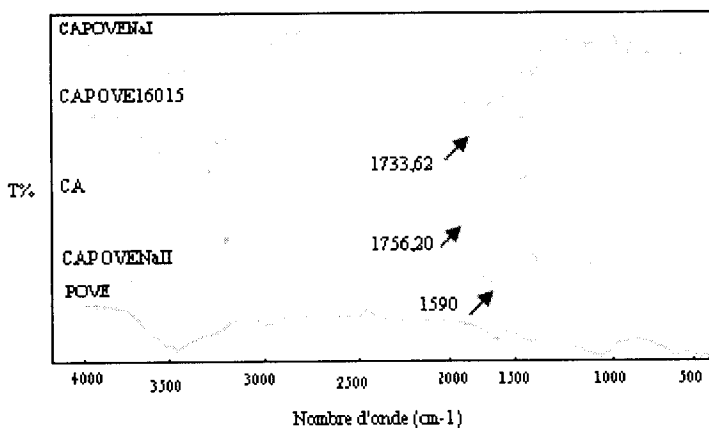


Figure IV.26: Spectre IR de l'ester préparé CAPOVE16015, l'acide citrique, l'ester anioniques CAPOVENaI, CAPOVENaII et de la cellulose extraite POVE



Le tableau IV.13 englobe les bandes caractéristiques qui apparaissent après hydrolyse basique de l'ester préparé.

Tableau IV.13: Attribution des bandes caractéristiques des esters hydrolysés CAPOVENaI CAPOVENaII [31,32]

Fréquence ν (cm^{-1})	Attribution
1590- 1581,22 1398,26	Liaison C-O des groupes carboxylates COO^-

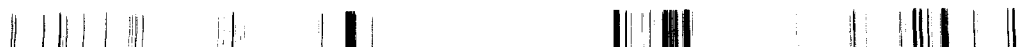
Sur la figure IV.26, nous constatons l'apparition de nouvelles bandes C-O antisymétrique situées à 1590 et 1581,22 cm^{-1} et une bande C-O située à 1398,26 cm^{-1} relatives aux groupes carboxylates (COO^-) des esters anioniques.

Ceci confirme qu'il y a eu hydrolyse des groupes carbonyles de l'ester obtenu. On peut dire ainsi, que la cellulose extraite a été estérifiée.

c) Acide citrique:

Tableau IV.14: Attribution des bandes caractéristiques d'acide citrique [31,33]

Fréquence ν (cm^{-1})	Attribution	Nature
Au dessous de 600	Vibration du squelette	
697,23- 781,91	Vibration d'une liaison C- C	élongation
887,77	Vibration d'une liaison C-O d'un acide carboxylique	élongation
1018,47- 1214,22	C-O- H d'un alcool	élongation
1291,44	C- O d'un acide carboxylique	élongation
1431,89	CH_2 - C=O et C-H-OH d'un alcool	
1691,37- 1756,20	Carbonyle C=O d'un acide carboxylique, une liaison O-C-C=O	élongation
2564,01-3037,22	O-H d'un acide carboxylique	élongation
3373,73- 3495,45	O-H d'un alcool	élongation



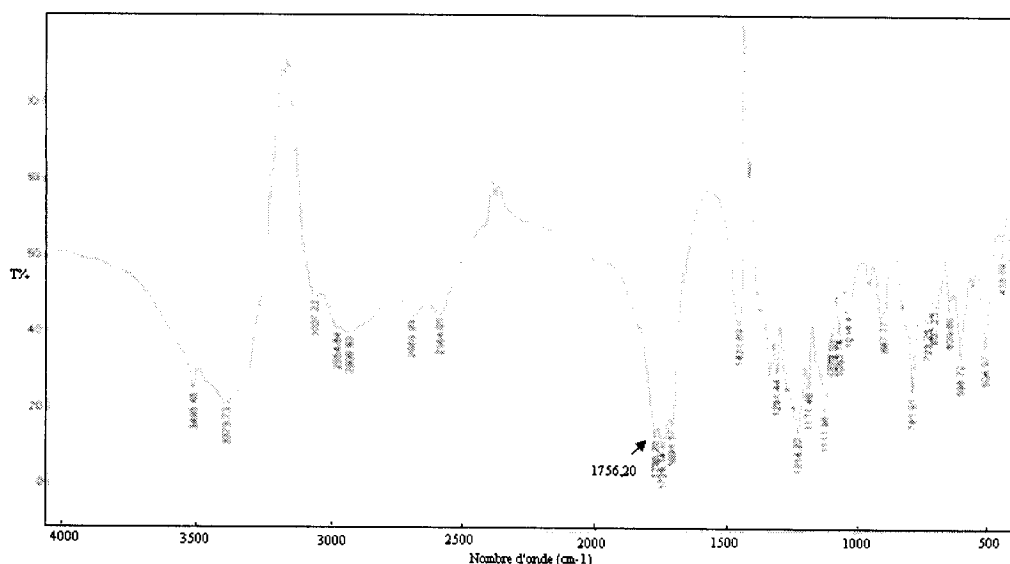


Figure IV.27: Spectre IR d'acide citrique

La figure IV.27 présente le spectre IR de l'acide citrique seul. Cette dernière montre des bandes caractéristiques des acides.

Les principales bandes du spectre IR sont, une bande variable et large située à $3373,73 - 3495,45 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à un OH alcool, une bande large de $2564,01 \text{ à } 3037,22 \text{ cm}^{-1}$ attribué à une vibration d'élongation d'un OH carboxylique. La bande qui s'étale entre $1691,37 - 1756,20 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O d'un acide carboxylique et des vibrations d'élongations des liaisons O-C-C=O.

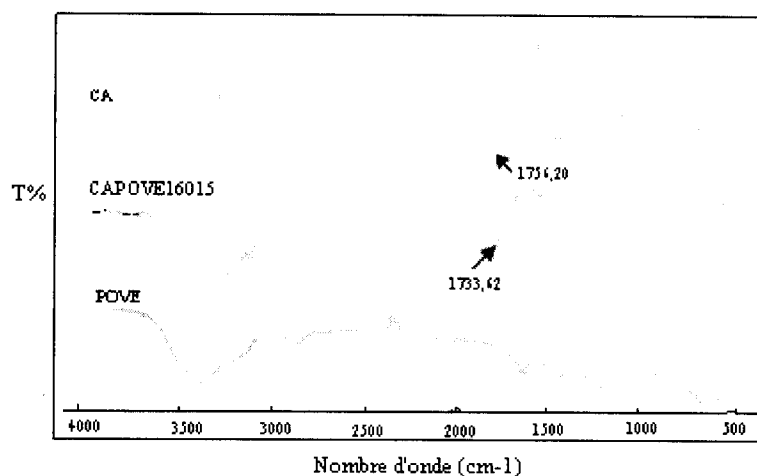


Figure IV.28: Spectre IR de la cellulose extraite POVE, d'acide citrique et de l'ester obtenu CAPOVE16015



La figure IV.28 présente le spectre IR de l'acide citrique, la cellulose extraite et l'ester préparé à 160°C après 15 minutes. (Voir annexe).

Si on remarque bien, la différence est claire ; l'absence de la bande de vibration des groupes carbonyles sur dans le spectre IR de la cellulose extraite et l'apparition de cette vibration dans le spectre de l'acide citrique et de l'ester synthétisé. Comme on peut distinguer les deux types de carbonyles ; d'un acide vers 1756,20 cm⁻¹ et d'un ester vers 1733,62cm⁻¹.

VIII.6. Caractérisation par RMN ¹H et ¹³C:

Les spectres RMN ¹H et RMN ¹³C des esters de cellulose anionique ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker de 400MHZ et dissous dans l'eau deutérée.

Les spectres RMN ¹H des produits CAPOVENaI et CAPOVENaII, présentent les mêmes déplacements chimiques presque; par contre, ils présentent des différences dans l'intégration des protons.

Les spectres sont représentés ci-dessous:

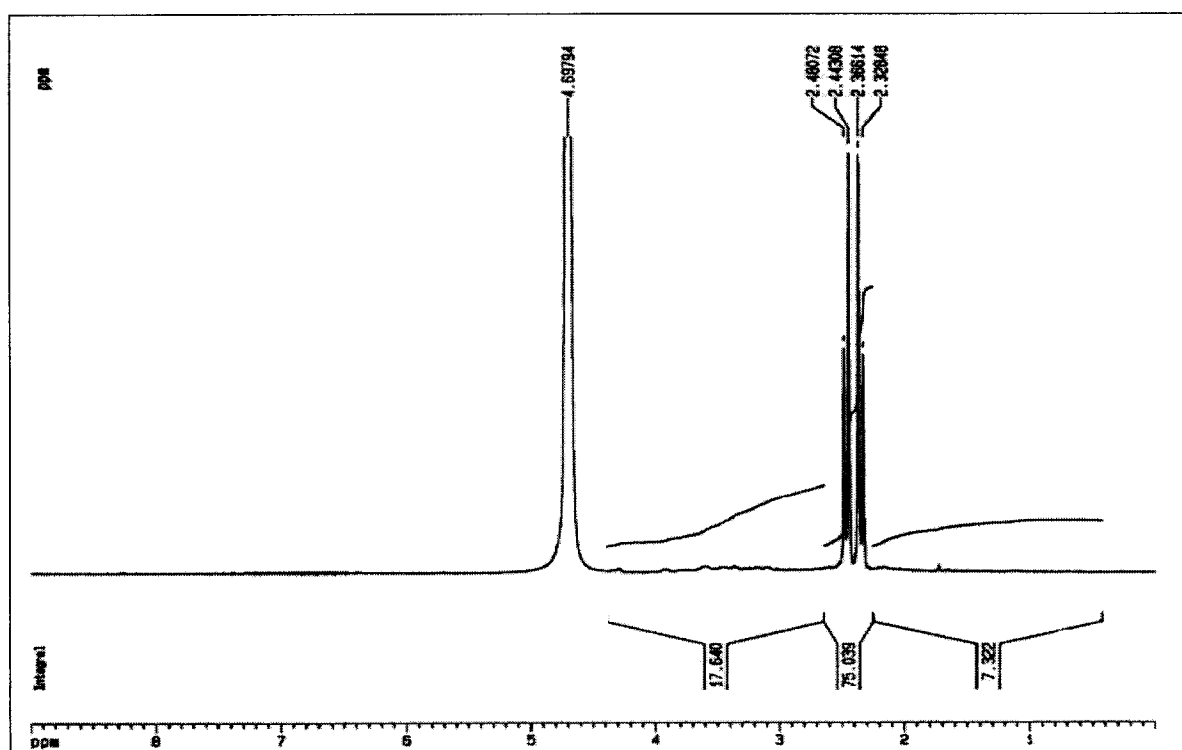


Figure IV.29: Spectre RMN ¹H de l'ester anionique CAPOVENaI



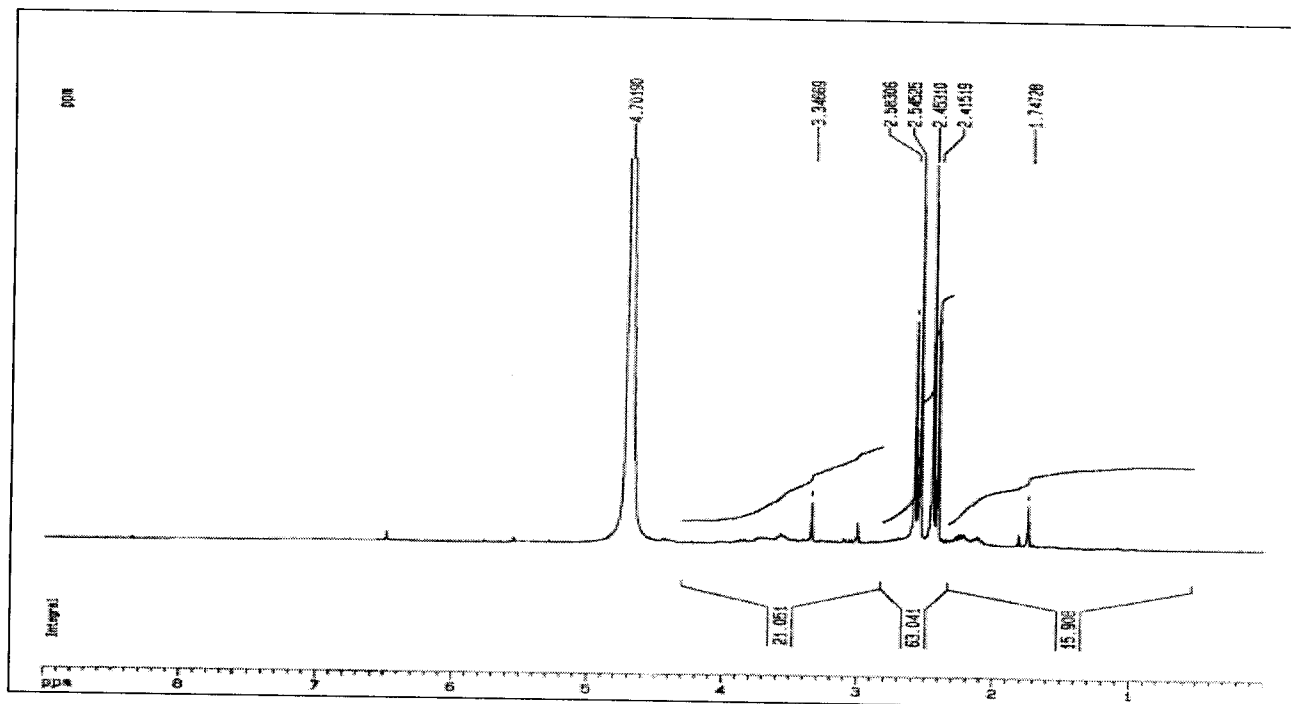


Figure IV.30: Spectre RMN ^1H de l'ester anionique CAPOVENaII

Tableau IV.15: Attributions des signaux caractéristiques des protons des esters anioniques CAPOVENaI et CAPOVENaII:

δ (pmm)	Attribution	Références
1,74	Les différents protons cellulotiques	[34]
Entre 2,32 – 2,36	Protons des groupes CH_2 liés aux groupes $\text{C}=\text{O}$	[35]
Entre 2,44 – 2,48	Protons des groupes CH_2 d'acide citrique	[36], [37]
Entre 2,54 – 2,58	Deuxième types de protons des groupes CH_2 d'acide citrique	[36], [37], [38]
3,34	Protons des groupes CH_2 directement liés à des hydroxyles des unités glucosidiques	[35], [39]

Les deux spectres se composent:

- 1) D'un premier pic étroit aux très faibles déplacements chimiques qui correspond aux protons des unités glucose.
- 2) Un deuxième pic entre $\delta = 2,32$ et $2,36$ ppm attribué aux protons des méthyle glucosidique directement liés aux groupes carbonyles.
- 3) Pour l'acide citrique, on distingue deux types de proton des groupes méthyle; situés respectivement entre $2,44$ et $2,48$ ppm et le second entre $2,54$ et $2,58$ ppm.
- 4) A $3,34$ ppm, on observe un singulet qu'on attribue aux protons des groupes méthyle lié aux hydroxyles de la cellulose non modifiée.

La figure IV.31 présente le spectre RMN¹³C de l'ester anionique **CAPOVENaI**.

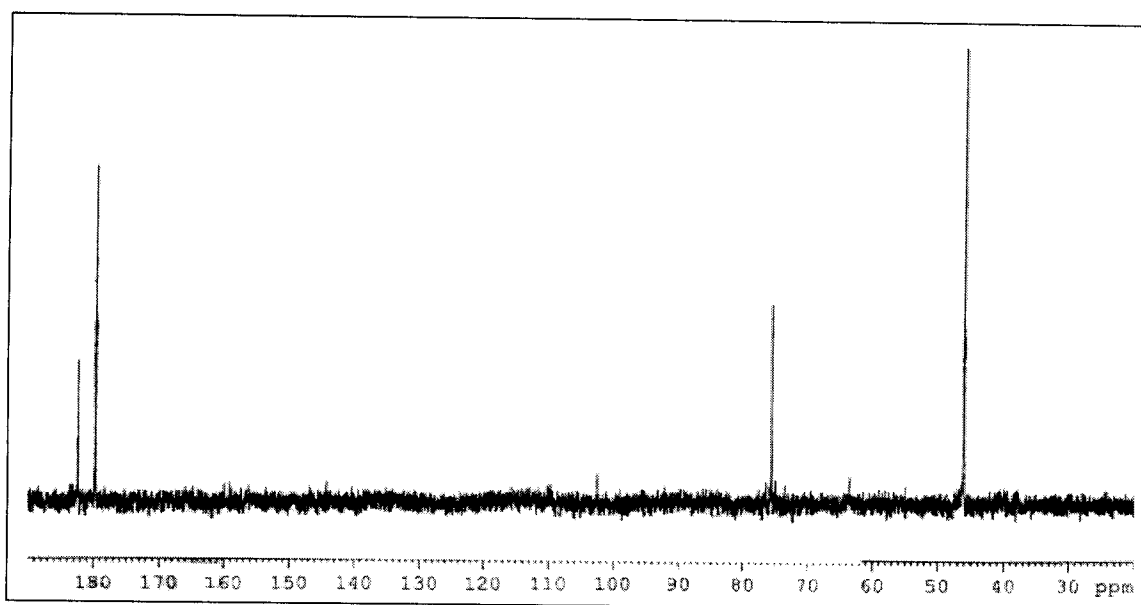


Figure IV.31: Spectre RMN¹³C de l'ester anionique **CAPOVENaI**



Tableau IV.16: Attributions des signaux caractéristiques des carbones de l'ester anionique **CAPOVENaI**

δ (ppm)	Attribution	Références
46,07	Carbones des groupes CH ₂ de l'acide citrique	[39], [40]
Entre 55 - 75,5	Les différents carbones glucosidiques: C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅ et C ₆	[39], [41], [42]
~ 102	Le carbone anomérique: C ₁	[39], [41], [42]
179,68	Les carbones des groupes: COO ⁻	[39], [41]
182,3	Les carbones des carbonyles: C = O	[39], [40], [43]

Le spectre Spectre RMN ¹³C de l'ester anionique **CAPOVENaI** se compose:

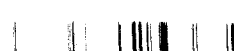
- 1) Un singulet à 46,07 ppm attribué aux carbones des groupes méthyle de l'acide citrique.
- 2) Un deuxième entre 55 et 75,5ppm, attribué aux différents carbones glucosidiques.
- 3) A ~ 102ppm, on observe un pic qui correspond au carbone anomérique des unité glucoses.
- 4) A 179,68 ppm se situe le pic des cabrons des groupements carboxylates.
- 5) Et enfin, à 182,3 ppm, on observe le déplacement du carbone des groupes carbonyles.



Références bibliographiques

- [1] W.G.T. Willats, M.Cartney, L.Mackie et W.Knox, J.P., *Plant Mol. Biol*, 2001, 47 (12), 9-27.
- [2] E. Fredon, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2001, pp173.
- [3] A Isogai et N. Shiraishi, *Wood and cellulosic chemistry*, 2nd Ed, revised and expanded, chap 14, 2000, pp599-625.
- [4] a) P.L. Granja, L. Pouységu, M. Petraud, B. De Jéso, C. Baquey et MA. Barbosa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **82**, 3341-3353 b) T. Groth et W. Wagenknecht, *Biomaterials*, 2001, 22, 2719-2729 c) J. Einfeldt ; T. Heinze et T. Liebert et A. Kwasniewski, *Carbohydr. Polym.*, 2002, 49, 357-365
- [5] T. Heize, T. Liebert, A. Koschelle et F. Schiller, *Esterification of Polysaccharides*, Universitat Jena New york, 2006 ISBN: 3-540-32103-9
- [6] Y. Habibi, Thèse de doctorat, Marrakech, 2004
- [7] N. Joly, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003
- [8] A. Girard, *Ann. Chim. Phys.*, 1881, 24, 333.
- [9] B. Zhu, T. Fan et D. Zhang, *Journal of Hazardous Materiels*, 2007, 1- 9
- [10] R. Gong, K. Zhong, Y. Hu, J. Chen et G. Zhu, *Journal of environmental Management*, 2007
- [11] R.G.P. Viera, G.R. Filho, M.N. Rosana et G.S. Oliveira, *Carbohydrate polymers*, 182-189, 2006
- [12] B. Zhu, T. Fan et D. Zhang, *Journal of Hazardous Materials*, 2007
- [13] R. Gong, Y. Jin, F. Chen, J. Chen et Z. Liu, *Journal of Hazardous Materials*, 865- 870, 2006
- [14] C. Yin, J. Li, X.Qun, Y.Liu et X. Shen, *Carbohydrate polymers*, 147- 154, 2006
- [15] T. Heinze, R. Dicke, A. Koschella, A. H Kull ; E.A. Klohr et W. Koch, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, 201, 627-631.

- [16] N.L. Allinger, M.P. Cava, C. R. Johnson, D.C. De Jongh, N.A. Lebel et C.L. Stevens, *Chimie Organique*, page 312- 313
- [17] S.R. Sandler, W. Karo, J. Bonesteel et E.M. Pearce, *Polymers and characterization*, 1998, p.99
- [18] B. Vidéki, S. Klébert et B. Pukanszky, *European Polymer Journal*, 1699- 1707, 2005
- [19] J. Brandrup, E.H. Immergut et E.A. Grulke, *Handbook of polymers*, fourth Edition, New York, 1999
- [20] a) E. Dinand, Université Joseph Fourier: Grenoble, 1997 b) M. Figini, *Polym. Sci.*, 1969, 57-67 c) D.A.I. Goring, T.E. Timell, *Tappi*, 1962, 454-460 d) J. Nicolas, Thèse de doctorat, Université de Limoges, École doctorale Science - Technologie – Santé, 2003.
- [21] M. El-Sakhawy, M. L. Hassan, *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67, 1- 10.
- [22] C. Yinb, J. Lia, Q. Xua, Q. Penga, Y. Liua et X. Shenb, *Polymere of carbohydrate*, 2007, 67, 147.
- [23] P. Shen, D. Jia, Y. Huang, L. Liu et Z. Guo, *J. of Power Sources*, 2006, 158, 608-613.
- [24] V. Repellin, Thèse Doctorat, Université Jean Monnet Saint – Etienne, 2006 .
- [25] D. Puleo, R. Paul, 1989, Rodrigues Fillo et al., *Journal of Membrane Science*, 2000, 47, 301.
- [26] Park et E. Buckenstein, *Carbohydrate Polymers*, 2001, 46, 373.
- [27] R.G.P Viera, G.R. Fillo, R.M.N. de Assunco, C.da S. Merieles, J.G. Vieira et G.S de Oliveira, *Carbohydrate Polymers*, 2007, 67, 182.
- [28] H.W. Eickner et W.K. Tang, *Processing of international Union of forest Research Organization*, Madison, 1963
- [29] P. Jandura, B. Riedl et BV Kokta, *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, 70, 387-394.
- [30] D. Dollimore et C. O'Connell, *Thermochimica Acta*, 1998, 324, 33±48.
- [31] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. Ho Lee et C. Zheng, 2007.
- [32] Calahorra et d'autre, 1989 ; Nada et d'autre, 2000.
- [33] P. Talába I. Sroková, P. Hodul et A. Ebringerová, *Chem. Papers*, 1996, 50.
- [34] M. Tkadlecova, J. Havlicek, K. Volka, P. Soucek et I. Karel, *Journal of molecular structure*, 1999, 480-481 (601-605).
- [35] V. Vidéki, S. Klébert et B. Pukanszky, *European polymer journal*, 2005, 41/1699-1707.



- [36] G. P. Liney, L. W. Turnbull, M. Lowry, L. S. Turnbull, A. J. Knowles et A. Horsman, Elsevier science Inc. PII S0730-725X(97)00182-3.
- [37] S.Perez et M.A. Rodriguez-Carvajal, Thèse doctorat, Biochimie, 2003, 85 (1/2), 109-121.
- [38] A. Nakamura, H. Furuta, H. Maeda, T. Takao et Y. Nagamatsu, Biosci. Biotech. Biochem., 2002, 66 (5), 1155-1158.
- [39] Y. Yoshida, M. Yanagisawa, A. Isogai, N. Suguri et N. Sumikawa, Polymer, 2005, 46 2548- 2557.
- [40] R. G. P. Vieraa, G. R. Filhoa, R. M. N d'assunç, C. Das et S. O. Grasielle, Elsevier, 2006, vol.67. Pages : 182-189.
- [41] S. Boufi et M. N. Belgacem, Springer, 2006, DOI 10.1007/s10570-005-9019-y.
- [42] T. Heinze et A. Koschella, Polymères, science et technologie, 2005, vol. 15, n°2, p 84-90.
- [43] C. Yin, J. Li, Q. Xu, Q. Ping, Y. Liu et X. Shenm Elsevierm 2006, Volume 67, Issue 2, pages: 147-154.



Annexe



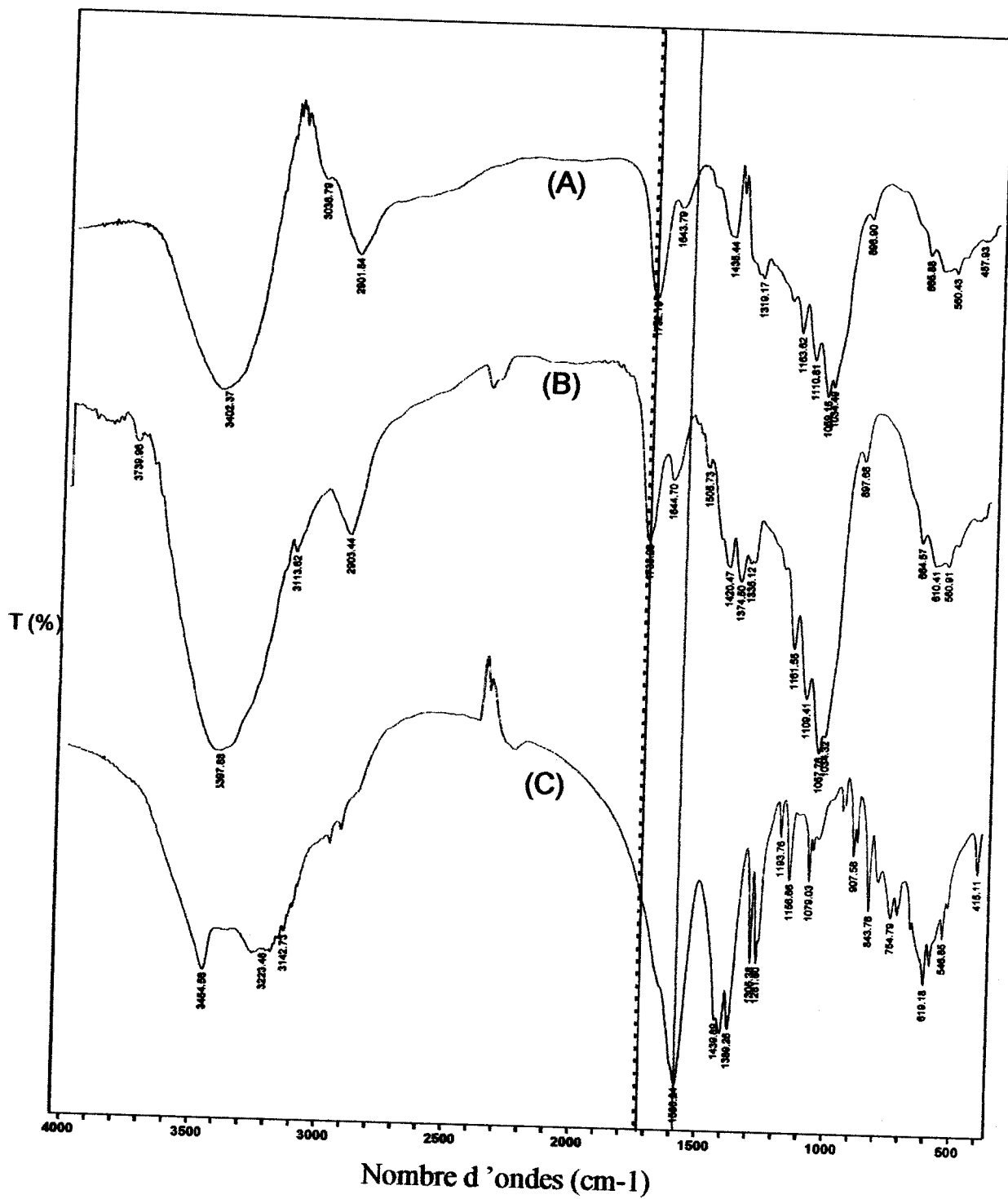


Figure IV.26: Spectre IR des esters préparés CAPOVE12015 (A), CAPOVE14015 (B), d'acide citrique et l'ester anioniques CAPOVENaI (C).

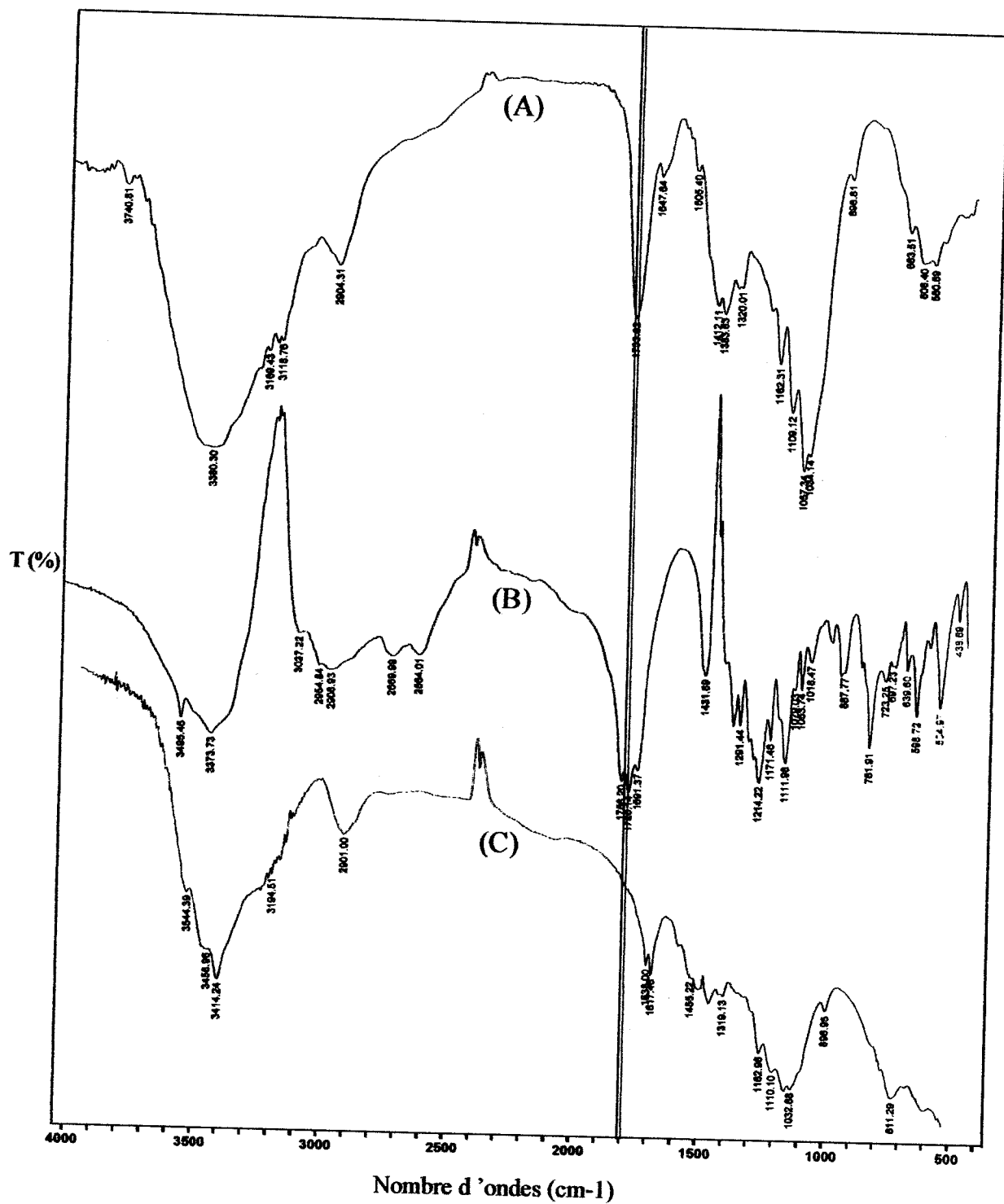


Figure IV.28: Spectre IR de la cellulose extraite POVE(C), d'acide citrique CA (B) et de l'ester obtenu CAPOVE16015 (A).

Résumé

Les objectifs de la présente étude sont d'augmenter le caractère hydrophile de la cellulose extraite de la paille d'orge, en introduisant des groupes carboxylates supportés par la molécule d'acide citrique préalablement greffée. Les polyélectrolytes obtenus pourraient servir, entre autres, à éliminer l'excès des sels présents dans les eaux salées et dans les sols.

Les citrates de cellulose sont obtenus à partir de la cellulose extraite de la paille d'orge via une réaction d'estérification en présence d'acide citrique.

Donc, on introduit une appréciable quantité de groupes carboxyles, en remplaçant des groupes hydroxyles, ce qui rend le nouveau matériau plus hydrophile.

L'influence des différents paramètres expérimentaux tels que la température et le temps d'estérification le degré de substitution des produits a été étudiée.

Enfin, différents esters celluloses ont été obtenus. Leurs structures varient avec le mode d'extraction et le degré de substitution. Les copolymères ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG), par spectroscopie infra-rouge (IR), par spectroscopie RMN¹H et RMN¹³C, par viscosimétrie et par potentiométrie.

Mots clés : Cellulose, Acide Citrique, Estérification.

Abstract

The aims of the present study are to increase the absorbent character of the barley straw extracted cellulose, while introducing carboxylates groups supported by the molecules of citric acid previously grafted. The given polyélectrolytes could serve, at another ways, to eliminate the salts excess present in waters and soils.

The cellulose citrates are obtained from the barley straw extracted cellulose via an esterification reaction in presence of citric acid.

Therefore, when we introduce a substantial quantity of carboxyls groups, while replacing the hydroxyls groups, the new material became more absorbent.

The influence of the various experimental parameters such as the temperature and the time of esterification the degree of substitution of the products were studied.

Lastly, various cellulose esters were obtained whose hydrophilic characters varies with the mode of extraction and their degree of substitution. The copolymers were characterized by thermogravimetric analysis methods (TGA), Fourier transforms infrared (FT-IR) spectroscopy, NMR¹H, NMR¹³C spectroscopy, viscosimetric and potentiometric methods.

Key words: Cellulose, Citric Acid, Esterification.

ملخص

أهداف هذه الدراسة تكمن في زيادة قابلية الاتحاد مع الماء لألياف السليلوز المستخلصة من قش الشعير لإزالة الزيادة الملحية في المياه و التربة. تم الحصول على سيترات السليلوز عن طريق أسترة ألياف السليلوز المستخرجة من قش الشعير في وجود حمض الليمون. فإن إضافة كمية معتبرة من زمر الكربوكسيل تحل محل زمر الهيدروكسيل، مما يسمح بالحصول على مركبات جديدة أكثر قابلية للاتحاد مع الماء.

تأثير مختلف العوامل التجريبية مثل درجة الحرارة، مدة الأسترة و درجة الاستعاضة قد تمت دراستها.

وأخيراً، أسترات السيلولوز المختلفة التي تم الحصول عليها، قابلة للاتحاد مع الماء. تختلف هذه القابلية باختلاف طريقة الاستخلاص ودرجة الاستعاضة التي تم تمييزها عن طريق تحليل مقياس الثقل النوعي الحراري (ATG)، مطياف الأشعة تحت الحمراء IR، تحليل الطيف النووي المغنطيسي RMN¹H RMN¹³C، قياس اللزوجة و معايرة حمض-أساس.

الكلمات المفتاحية: السيلولوز، حمض الليمون، الأسترة.